

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN GÉNIE ÉLECTRIQUE

PAR
DENIS MARCOTTE

TITRE DU MÉMOIRE
**CONCEPTION D'UNE MICROSONDE
POUR MESURER LA CONCENTRATION D'HYDROGÈNE
DANS UN RÉSERVOIR D'HYDRURE MÉTALLIQUE**

OCTOBRE 2013

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

Résumé

La problématique est la suivante : mesurer, dans un cylindre hermétiquement fermé et rempli d'hydruure métallique, la concentration d'hydrogène. La concentration sera mesurée à l'aide d'une microsonde. On ne peut se référer à la mesure de la pression pour connaître la concentration, c'est pourquoi nous nous tournons vers la conductivité électrique, une propriété électrique des matériaux, la capacité de ces derniers à transporter une charge électrique. Une autre caractéristique que nous aborderons est la résistivité des matériaux ainsi que la loi d'Ohm.

Pour réaliser le tout, nous avons conçu un banc d'essai à l'aide de deux plateformes soit une pour l'arrivée et la sortie d'hydrogène dans un réservoir de 50cc et l'autre pour recueillir les données provenant de sonde résistive. Par la suite, nous avons conçu les sondes résistives pour connaître la résistance dans ce réservoir. Une fois le tout complété nous avons calculé des courbes d'absorption et de désorption de notre hydruure métallique qui ont permis de construire des modèles de simulations ainsi qu'un modèle mathématique. Ce modèle indique la concentration d'hydrogène selon la résistance qui se retrouve entre les sondes. Pour terminer, nous avons développé un prototype reposant sur les notions que nous avons trouvées tout au long de notre cheminement.

Remerciements

J'aimerais remercier plusieurs personnes qui m'ont permis, soit par leur soutien financier ou leur aide académique, de réaliser cette maîtrise. Professeur Frédéric Domingue m'a grandement aidé à m'initier au domaine des microsystemes, le domaine que j'ai voulu mettre en avant-plan dans ma recherche. Ses grandes exigences et son grand sens du professionnalisme envers ces étudiants m'ont poussé à réaliser mes travaux de façon très professionnelle, dont deux articles scientifiques présentés en Europe. Sur le plan académique, je dois aussi remercier l'équipe de professeur Jacques Huot, professeur de physique à l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène à l'Université du Québec à Trois-Rivières (IRH). Particulièrement je tiens à souligner l'aide que j'ai reçue par le doctorat Julien Lang. Ce dernier m'a vraiment initié à la physique dans le domaine du stockage d'hydrogène. Cette recherche n'aurait pu être réalisée sans l'apport financier du réseau H2CAN (NSERC Hydrogen Canada), de l'IRH ainsi que le financement du Professeur Domingue, sans eux je n'aurais pu accomplir toutes les tâches que ce travail m'a demandées.

Pour terminer les remerciements, je me dois de souligner ma famille qui m'a toujours soutenu durant ce parcours. Tout particulièrement ma conjointe Véronique qui m'a aidé dans mes corrections de travaux et supporté lorsque je me décourageais. Je me dois de ne pas oublier monsieur Guy Boisclair qui m'a toujours aidé avec la programmation et grâce à son soutien j'ai réussi mon parcours académique.

Merci à tous!

Table des matières

Résumé.....	ii
Remerciements.....	iii
Table des matières.....	iv
Liste des tableaux.....	vi
Liste des figures	vii
1 Introduction.....	10
1.1 L'historique	10
1.2 Les grands axes de recherche	12
1.2.1 La production d'hydrogène.....	12
1.2.2 Le transport d'hydrogène.....	13
1.2.3 L'entreposage de l'hydrogène	14
1.2.4 La transformation.....	17
1.2.5 Les produits utilisant l'hydrogène	17
1.2.6 La sécurité des utilisateurs	18
1.3 La problématique du sujet de recherche de la maîtrise	23
1.3.1 La résistivité de l'hydrure métallique	24

2	La résistivité.....	26
2.1	Point important pour mesurer la résistance de l'hydruure métallique...	27
3	Méthodologie.....	28
3.1	Fabrication des sondes.....	28
3.2	Conception du banc d'essai.....	30
3.2.1	Le PCT.....	30
3.2.2	Le banc d'Acquisition des Données	35
3.2.3	Préparation de l'échantillon.....	41
4	Résultats.....	44
4.1	Le comportement de la résistance du LaNi_5	44
4.2	La construction d'un modèle pour la simulation.....	53
4.3	Une relation mathématique	58
4.4	La Naissance d'un prototype.....	60
4.4.1	Construction du prototype	61
5	Conclusion.....	72
6	Bibliographie	75
7	Annexe A – Publication À La Conférence IARIA 2011	77
8	Annexe B – Publication À La Conférence Sensor IEEE 2011	82

Liste des tableaux

Tableau 3-1	Propriété de la chaîne de communication.....	37
Tableau 4-1	Propriété physique du cuivre.....	54
Tableau 4-2	Propriété physique du LaNi_5	54
Tableau 4-3	Résultats simulé par le simulateur d'élément fini	57
Tableau 4-4	Comparaison entre les valeurs simulés et expérimentaux.....	58
Tableau 4-5	La comparaison entre les résultats calculés et ceux mesurés	60

Liste des figures

Figure 1-1	Monsieur Antoine Laurent Lavoisier et sa montgolrière à l'hydrogène.	11
Figure 1-2	Monsieur Sir William Robert Grove et sa pile à combustion ...	11
Figure 1-3	Pourcentage pour chaque grand type de production	12
Figure 1-4	Émission de CO ₂ par type de production	13
Figure 1-5	Comparaison de grandeur de stockage	15
Figure 1-6	Émission de monoxyde de carbone selon le type de véhicule . .	18
Figure 1-7	La norme ISO/DIS 26142	21
Figure 1-8	Paramètre visé par les chercheurs pour les opérations mobiles et stationnaires	21
Figure 1-9	Paramètre visé par les fabricants d'automobiles pour les opérations mobiles	21
Figure 1-10	Banc d'essai utilisé	22
Figure 1-11	Résultat des tests sur les différents types de capteur	22
Figure 1-12.	Courbe de pression selon l'absorption et la désorption	24
Figure 1-13	Le résultat de la résistivité de monsieur Ishikawa sur le LaNi ₅ selon l'absorption et la désorption	25
Figure 2-1	Quelques courbes d'absorption ou désorptionrogène	26
Figure 3-1	Passe-Fils avec le réservoir	29
Figure 3-2	Les sondes	29
Figure 3-3	Schéma bloc des bancs d'essai	30

Figure 3-4	Vue d'ensemble sur le banc d'essai	32
Figure 3-5	Contrôle et visualisation des états des valves du PCT	32
Figure 3-6	Configuration de l'expérience désirée.....	33
Figure 3-7	Diagramme de l'état de l'échantillon	34
Figure 3-8	Banc d'essai pour l'acquisition de données	35
Figure 3-9	Chaîne de communication entre le multimètre et la plateforme	36
Figure 3-10	Chaîne de communication entre le multimètre et la plateforme	36
Figure 3-11	Boucle d'événement de la plateforme informatique	37
Figure 3-12	Préparation du fichier d'enregistrement	38
Figure 3-13	Enregistrement des données	39
Figure 3-14	Construction du graphique	40
Figure 3-15	Programmation finale de la plateforme automatisée.....	40
Figure 3-16	Volume du porte-échantillon.....	41
Figure 4-1	L'évolution de la résistance durant l'absorption	46
Figure 4-2	L'évolution de la résistance durant la désorption	47
Figure 4-3	La pression du LaNi_5 comparé à la concentration d' H_2	51
Figure 4-4	La résistance du LaNi_5 comparée à la concentration d' H_2	51
Figure 4-5	La tendance de la résistance à 23°C	53
Figure 4-6	La Simulation de la densité du courant (A/m^2)	55
Figure 4-7	La variation de la résistance selon la conductivité électrique	56
Figure 4-8	La variation de la résistance incluent les effets parasites	57
Figure 4-9	La variation de la conductivité électrique selon la concentration d'hydrogène.....	59
Figure 4-10	Schéma bloc du prototype	61
Figure 4-11	L'alimentation du pont de Wheatstone	62
Figure 4-12	L'alimentation 9V et -9V	62

Figure 4-13	L'alimentation du premier comparateur	63
Figure 4-14	Pont de Wheatstone proposé et réalisé sous PSPICE.....	63
Figure 4-15	Tension de sortie du Pont Wheatstone	64
Figure 4-16	L'amplificateur d'instrumentation.....	65
Figure 4-17	Filtre 0,6Hz.....	67
Figure 4-18	Amplification.....	68
Figure 4-19	Comparateur et DEL Circuit imprimé.....	69
Figure 4-20	Dessin du circuit imprimé	70
Figure 4-21	Photo du circuit imprimé.....	71
Figure 4-22	Photo du circuit imprimé.....	71

1 Introduction

Les sources d'énergie renouvelables sont de plus en plus privilégiées, ce qui explique que la recherche soit en pleine croissance dans ce domaine. Étant un excellent vecteur d'énergie, l'hydrogène devient une alternative intéressante. Au cours de ce chapitre, nous allons parcourir son histoire, ses grands axes de recherche et finalement nous allons regarder de plus près la problématique de recherche qui a été suggérée par la compagnie canadienne PALCAN. La problématique réside en la conception d'un système de mesure de concentration d'hydrogène dans un cylindre rempli d'hydrure métallique.

1.1 L'historique

L'hydrogène auparavant connu sous le nom de gaz inflammable [1], fut découvert par le Britannique, chimiste et physicien, Henry Cavendish en 1766 [2]. Durant la même période, un autre personnage important a joué un rôle très déterminant pour l'avancement des recherches concernant les gaz inflammables, le physicien italien, monsieur Alessandro Volta. Messieurs Joseph Priestley et Carl Wilhelm Scheele ont continué les travaux débutés par monsieur Cavendish; ils ont décrit les aspects physiques du nouveau gaz. Henry Cavendish revint plus tard avec une grande découverte : lorsqu'un gaz inflammable brûle et qu'il est combiné avec de l'oxygène, il en résulte de l'eau [2]. Le mot hydrogène a fait son apparition grâce à monsieur Antoine Laurent Lavoisier en 1788 [3], il est dérivé des mots grecs « hydro » et « genes », qui signifient : qui provient de l'eau. Lavoisier a étudié la composition de l'eau et, par la suite, il a utilisé l'hydrogène comme moyen de propulsion des montgolfières (voir figure 1-1) [4].



Figure 1-1. Monsieur Antoine Laurent Lavoisier et une montgolfière à l'hydrogène [2].

Concernant la production d'hydrogène, ce sont messieurs William Nicholson et Anthony Carlisle qui ont réalisé la première électrolyse de l'eau dans les années 1800 [5]. Finalement, les deux dernières grandes découvertes, toutes deux faites par monsieur Sir William Robert Grove, sont la conception de la première pile à combustion, 1839 (voir figure 1-2), ainsi que la dynamo à l'hydrogène, 1866.

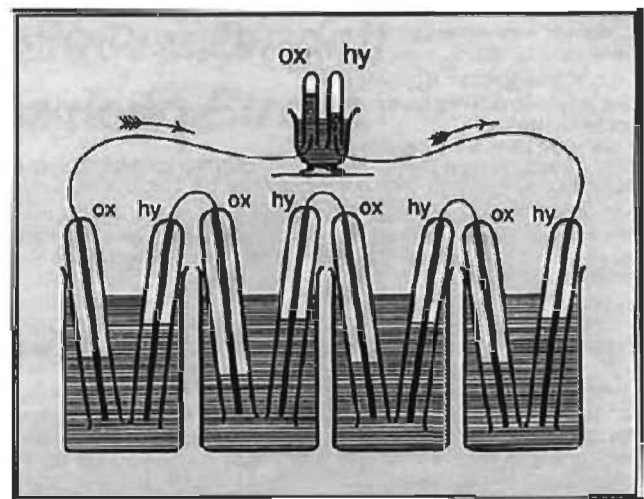


Figure 1-2 Monsieur Sir William Robert Grove et sa pile à combustion [2].

1.2 Les grands axes de recherche

Après avoir effleuré l'historique de l'hydrogène qui continue de s'écrire à ce jour, regardons les grands axes de recherche de ce gaz. Ils sont plusieurs, nous allons en parcourir quelques-uns : sa production, son transport, son stockage, sa transformation, les produits l'utilisant et la grande notion de sécurité de son utilisation.

1.2.1 La production d'hydrogène

L'hydrogène est un vecteur d'énergie qui doit être puisé dans des combustibles (fossiles ou non) à leur état gazeux ou liquide tels que l'ammoniac, le méthanol, l'éthanol et les hydrocarbures. L'hydrogène peut aussi provenir d'un élément non combustible tel que l'eau. À partir de ces combustibles, les producteurs utilisent des procédés pour obtenir l'hydrogène tels que le reformage, l'oxydation partielle, l'électrolyse et la gazéification [6]. D'autres techniques sont aussi étudiées, par exemple : produire l'hydrogène à partir d'autres sources d'énergies telles que les biogaz, éoliennes, l'énergie solaire, le charbon et la fission nucléaire [7, 8]. L'objectif est de réduire le prix de la production d'hydrogène qui était, en 2006, fixé à 4,40 \$/gge et le prix envisagé par les Américains est de 3,80 \$/gge pour 2012 (\$/gge représente le prix pour un gallon de gazoline équivalent, c'est-à-dire l'énergie équivalente contenu dans un gallon de gazoline) [8]. Le reformage du méthane représente 96 % de la production mondiale d'hydrogène (voir figure 1-3) [6].

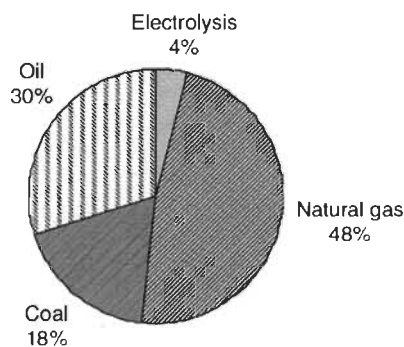


Figure 1-3. Pourcentage pour chaque grand type de production [6].

Le grand problème de la production d'hydrogène est qu'elle émet des émissions de carbone, lorsqu'elle est accomplie à partir des combustibles fossiles (voir figure 1-4).

Process	Reactions	H ₂ from H ₂ O (%)	CO ₂ /H ₂ (Nm ³ /Nm ³)	CO ₂ and CO emission at per kg of H ₂ production at 75% System efficiency	
				CO ₂ (kg)	CO (kg)
Steam reforming + CO conversion	$C_nH_m + nH_2O \rightarrow nCO + (n+m/2) H_2$ $nCO + nH_2O \rightarrow nCO_2 + nH_2$				
From Methane	$CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$	50.0	0.25	7.33	
Ethane	$C_2H_6 + 4H_2O \rightarrow 2CO_2 + 7H_2$	57.1	0.29	8.38	
Pentane	$C_5H_{12} + 10H_2O \rightarrow 5CO_2 + 16H_2$	62.5	0.31	9.17	
Naptha	$C_{10}H_{22} + 20H_2O \rightarrow 10CO_2 + 31H_2$	64.51	0.32	9.46	
Partial oxidation of hydrocarbons (heavier than naptha)	$2C_nH_m + H_2O + 23/2O_2 \rightarrow nCO + nCO_2 + (m+1)H_2$				
From	$2C_8H_{18} + H_2O + 23/2O_2 \rightarrow 8CO + 8CO_2 + 19H_2$	5.3	0.42	12.35	7.85
Coal gasification	$CH_{0.8} + 0.6H_2O + 0.7O_2 \rightarrow CO_2 + H_2$	70	1.00	29.33	
Electrolysis (PV, Wind, Hydro)	$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$	100	0	0	

Figure 1-4. Émission de CO₂ par type de production [6].

1.2.2 Le transport d'hydrogène

Le second axe de recherche consiste à le transporter l'hydrogène entre les producteurs et les utilisateurs. Le gouvernement américain parle dans le document suivant : *Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan: Planned Program Activities for 2005-2015*, des recherches effectuées [9], qui portent sur le transport de l'hydrogène sous forme gazeuse ou liquide par camions. Pour le transport d'hydrogène liquide, les Américains utilisent des camions cryogéniques. Deux autres moyens sont retenus : la distribution directement chez les producteurs ou le transport par pipeline.

1.2.3 L'entreposage de l'hydrogène

Le troisième axe de recherche touche à la problématique du présent projet de maîtrise, soit le stockage d'hydrogène. Il y a plusieurs façons d'emmagasiner l'hydrogène : sous sa forme gazeuse ou sa forme liquide, dans des nanotubes de carbone ou encore absorbé dans un métal [10, 11]. Voici quelques caractéristiques des techniques de stockage. Les limites du stockage sous forme gazeuse sont :

- un très grand volume ;
- une grande pression (entre 200 et 280 bars) ;
- son coût élevé, dû aux matériaux qui sont nécessaires pour concevoir les réservoirs.

Le stock d'hydrogène sous sa forme liquide possède les limites suivantes :

- perte de la valeur énergétique jusqu'à 40 % ;
- l'hydrogène doit être stocké dans un réservoir cryogénique.

Cependant, cette forme a comme avantage, par rapport à la forme gazeuse et aux combustibles habituels, son emmagasinage beaucoup plus énergétique et son rapport massique (trois fois plus important comparé à l'essence).

L'hydrogène peut être emmagasiné en le combinant à un métal ou un alliage métallique qui l'absorbe pour former un hydrure métallique. Cette méthode est la forme d'emmagasiner la plus sécuritaire présentement sur le marché. Pour la même quantité d'énergie, l'hydrogène prend moins d'espace (voir figure 1-5). Cependant, son poids devient plus lourd par rapport aux autres technologies.

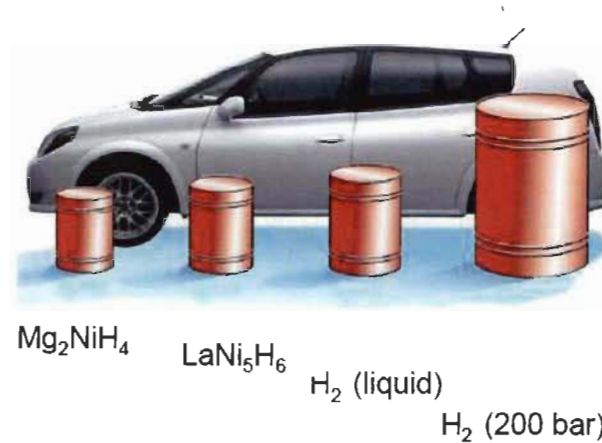


Figure 1-5. Comparaison de grandeur de stockage <http://www.nat.vu.nl/CondMat/griessen>

Un matériau optimal pour l'emmagasinement de l'hydrogène requiert :

- une capacité élevée d'hydrogène par unité de masse et unité de volume (qui déterminera la quantité d'énergie disponible);
- une température de dissociation faible;
- une pression modérée de dissociation;
- une faible dissipation de chaleur au cours de la formation de l'hydruure;
- une réversibilité;
- une perte d'énergie limitée;
- une grande stabilité contre O_2 ainsi que l'humidité.

Il existe trois grands groupes d'hydruure métallique : les hydruures métalliques à base de magnésium et ses alliages, les hydruures complexes et les composés intermétalliques [12]. Les caractéristiques des hydruures métalliques à base de magnésium sont les suivants :

- une très bonne capacité de stockage;

- une bonne résistance à la chaleur;
- une habilité à l'absorption des vibrations;
- une bonne réversibilité;

Cependant, les principaux inconvénients du MgH_2 sont :

- une haute température de décharge d'hydrogène;
- une lente cinétique de désorption;
- une réaction élevée et vive avec l'air.

Les dernières recherches ont permis de réduire la température de désorption et la grande rapidité de la réaction entre l'air et l'hydruure par une technique développée par monsieur Jacques Huot, professeur rattaché à l'Institut de recherche sur l'hydrogène (IRH). La technique de broyage, grâce à des billes, qui change la microstructure de l'hydruure, rend la structure plus apte à capter de l'hydrogène. Les hydruures complexes, le sodium, le lithium et le béryllium, font partie d'une classe de stockage léger. Leur capacité à stocker l'hydrogène peut atteindre 18% de leur poids. L'utilisation de ces hydruures complexes pour le stockage de l'hydrogène est ardu en raison de ces limitations soit sa cinétique et son effet thermodynamique utilisé dans la problématique de ce projet de maîtrise. Ce type d'emmagasiner est le sujet de recherches depuis plus de 20 ans grâce aux hydruures $LaNi_5$ et $FeTi$. Les composés intermétalliques sont souvent obtenus par la combinaison d'un élément formant un hydruure stable avec un élément formant un hydruure instable. Cependant, ils ne sont pas utilisés dans des appareils mobiles, à cause de leur faible capacité à emmagasiner l'hydrogène (par exemple, le $LaNi_5$ retient une concentration d'hydrogène d'environ

1,4% de son poids). Le LaNi_5 est un composé connu sous le nom de lanthane nickel cinq et c'est ce dernier qui sera utilisé dans le cadre de ce projet.

1.2.4 *La transformation*

Le quatrième axe de recherche traite de la transformation du vecteur d'énergie étudié présentement, qui doit être transformé en énergie pour rendre son utilisation possible. Cet axe de recherche implique, pour le gouvernement américain, l'énergie électrique et thermique. Pour utiliser l'énergie électrique, nous pensons à la pile à combustibles, aux moteurs à pistons ou aux turbines [9]. Le développement des piles à combustible, aussi en grand essor, a pour but de rendre possible l'utilisation de l'hydrogène avec des applications mobiles et stationnaires [13].

1.2.5 *Les produits utilisant l'hydrogène*

L'avant dernier axe de recherche concerne les produits utilisant l'hydrogène. L'une des premières utilisations de l'hydrogène fut le vol en montgolfière de monsieur Jacques Alexandre César Charles en 1783 [2]. L'utilisation de ce vecteur d'énergie va permettre de réduire la pollution que les carburants traditionnels émettent [14]. Depuis plusieurs années l'évolution de l'automobile se poursuit, il y a eu les automobiles à essences, électriques, hybrides (gaz et électrique), et maintenant les recherches s'effectuent sur les véhicules à l'hydrogène dû en grande partie au fait que la réserve mondiale d'énergie provenant des combustibles fossiles commence à diminuer grandement [15]. Selon des recherches effectuées aux États-Unis, on s'aperçoit que les émissions de gaz émis par les automobiles sont plus faibles avec les automobiles à l'hydrogène (voir la figure 1-6). La pollution reliée; à l'automobile à hydrogène provient des émissions de CO_2 lors de la production.

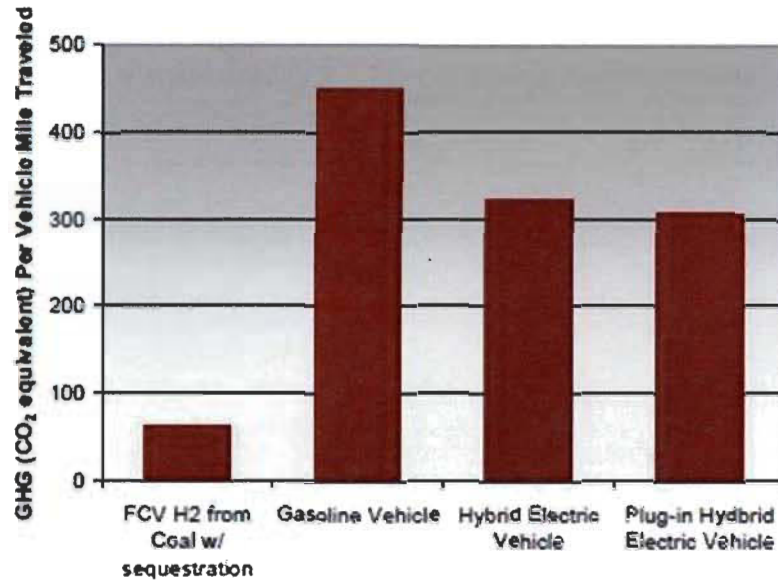


Figure 1-6. Émission de monoxyde de carbone selon le type de véhicule [14].

Outre les véhicules des particuliers, on retrouve quelques entreprises de transport en commun telles que la compagnie canadienne Ballard qui a construit les autobus utilisés lors des derniers Jeux Olympiques à Vancouver. Ces véhicules fonctionnent à l'hydrogène sous pression (350 bars) [16] grâce à des génératrices comme celles fabriquées par la compagnie canadienne PALCAN. L'hydrogène a aussi été utilisé dans plusieurs projet tel que les fusées de lancement des navettes de la NASA [3].

1.2.6 *La sécurité des utilisateurs*

Le dernier grand axe de recherche concerne la sécurité des utilisateurs et de leur environnement. Il est primordiale de se rappeler que l'hydrogène est explosif lorsqu'il possède une concentration au-delà de 4 % dans son environnement immédiat [17]. De plus, il est incolore, insipide, inodore et peu d'énergie est nécessaire pour l'enflammer. Afin d'assurer la sécurité des utilisateurs d'hydrogène, une collecte de données a été effectuée pour connaître les besoins des chercheurs du domaine ainsi que ceux des producteurs d'automobiles. Par la suite, ces données ont permis la mise

en place d'une norme de sécurité. La base de données a aussi permis de vérifier si certains capteurs disponibles sur le marché répondent à tous les besoins. Les capteurs ont été classés selon leur type, voici sept différents types et leurs caractéristiques respectives [17] :

- Le premier est le capteur électrochimique (EC), qui consiste en une couche de platine sur l'électrode qui réagit à la variation d'hydrogène. Il nécessite peu d'énergie et il est très sensible. Cependant, cette sensibilité diminue avec le temps [17].
- Le deuxième est un capteur fabriqué avec une cellule semi-conductrice composé d'oxyde de métal (MOx). Les cellules sont recouvertes d'oxyde d'étain. L'hydrogène change la résistance électrique du capteur. Sa taille est petite et son coût de production très abordable [17].
- Le troisième est un capteur catalytique (CAT) composé de deux fils étamés de platine et encastrés dans une goutte de céramique. Ce capteur réagit avec l'augmentation de température ainsi que l'augmentation de sa résistance. La présence d'oxygène est essentielle à son bon fonctionnement [17].
- Le quatrième est le capteur thermique (TCD). Il est formé de deux cellules qui réagissent avec la variation de température de l'hydrogène par contre, ce type est le moins sensible car il offre une mesure sur la totalité du volume d'hydrogène [17].
- Le cinquième est le semi-conducteur à l'oxyde de métal. Ce capteur est constitué de trois couches composées de métal, d'oxyde de métal qui sert à l'isolation, et d'un semi-conducteur (MOS). C'est un capteur capacitif qui peut opérer dans un environnement sans oxygène, contrairement aux autres [17-20].

- Le sixième est le capteur optique (OPT). Un assemblage de métal et de matériaux diélectriques qui réagit à la luminance du gaz [17, 21].
- Le dernier est le capteur qui combine certaines technologies comme la conductivité thermique et les caractéristiques catalytiques (COMB) [17].

La norme EN IEC 600079-29-1 pour la détection des gaz inflammables et la nouvelle norme utilisée pour les capteurs (ISO/DIS 26142) font partie des normes déjà existantes. Cette nouvelle norme s'occupe spécifiquement de l'hydrogène, cependant elle ne répond pas tout à fait aux demandes visées par les entreprises et les chercheurs dans le domaine [17]. Les caractéristiques réclamées par la norme et les utilisateurs visent : la détection de la présence du gaz dans un certain volume, la capacité de lire une concentration d' H_2 d'au moins 100 ppm (mesurée en partie par million), le temps de réponse des capteurs, la température minimale et maximale d'opération du capteur, la pression et l'humidité, car les capteurs doivent être capable de fonctionner dans différents styles d'environnement. Également, la puissance dont les capteurs ont besoin pour effectuer leur tâche ainsi que leur durée de vie procurent des informations pertinentes. Voici quatre tableaux qui résument les paramètres visés et la norme déjà en place (voir les figures 1-7 à 1-9).

Table 2 – Technical performance requirements for hydrogen sensors for use in stationary systems according to ISO/DIS 26142 [22].

Parameter	Performance requirement
Measuring range	Up to 4 vol% H ₂ in air min; survivability at 100%
Detection limit	<100 ppm
Response time (t ₉₀)	<30 s
Recovery time (t ₁₀)	<60 s
Ambient temperature	-20 to +50 °C
Ambient pressure	80–110 kPa
Ambient humidity	20–80% relative humidity
Accuracy	±25 or 50% depending on hydrogen concentration

Figure 1-7. La norme ISO/DIS 26142 [17].

Table 3 – Technical performance requirements for hydrogen sensors intended for use in automotive systems [23].		Table 4 – Technical performance requirements for hydrogen sensors intended for use in stationary power systems [23].	
Parameter	Performance requirement	Parameter	Performance requirement
Measuring range	0–4 vol% H ₂ in air; survivability at 100%	Measuring range	Up to 1 vol% H ₂ in air (alarm limit)
Response time (t ₉₀)	<3 s	Lower detection limit	<0.1 vol%
Recovery time (t ₁₀)	<3 s	Response time (t ₉₀)	<30 s
Ambient temperature	-40 to +125 °C	Recovery time (t ₁₀)	<30 s
Ambient humidity	0–100% relative humidity	Durability/lifetime	3–5 years; calibration > lifetime
		Accuracy	10%

Figure 1-8. Paramètres visés par les chercheurs pour les opérations mobiles et stationnaires [17]

Table 5 – Technical performance requirements desired by automobile manufacturers for hydrogen safety sensors.		
Parameter	Performance requirement	Additional comments
Measuring range	Up to 4 vol% H ₂ min; survivability at 100%	One car manufacturer expressed the need for a wider (unspecified) detection range
Detection limit	<0.1 vol%	Some car manufacturers accepted a detection limit of <0.2 vol%
Response time t(90)	<1 s	Some car manufacturers found <3 s sufficient
Recovery time t(10)	<1 s	One car manufacturer found <3 s sufficient while another found <30 s sufficient
Ambient temperature	-40 to +85 °C	Some manufacturers required an operating temperature range of -40 °C to +120 °C for sensors directly exposed to the operating temperature of an internal combustion engine
Ambient pressure	62–107 kPa	Pressure corresponding to a required altitude range of -400 to 4000 m
Ambient humidity	0–95% relative humidity	One manufacturer specified 0–100%
Power consumption	<1 W	Some manufacturers required <650 mW
Lifetime	6000 h	Discontinuous operation was deemed sufficient by all car manufacturers. One set a goal of 15 years
Overall accuracy	±5% of reading	This target was too restrictive for some car manufacturers and they proposed to replace it with a value of 5–10% of the lower flammability limit (LFL)

Figure 1-9. Paramètres visés par les fabricants d'automobiles pour les opérations mobiles [17].

Plusieurs capteurs ont été testés pour s'assurer qu'ils respectaient les paramètres demandés. Le banc d'essai est conçu avec une chambre constituée d'acier inoxydable avec une double paroi pour y loger les capteurs, elle est donc isolée de l'environnement du laboratoire. Les quatre gaz qu'elle

peut recevoir sont mélangés de façon homogène grâce à un ventilateur et l'environnement interne de la chambre est contrôlé pour connaître la température et l'humidité en tout temps [22] (voir figure 1-10).

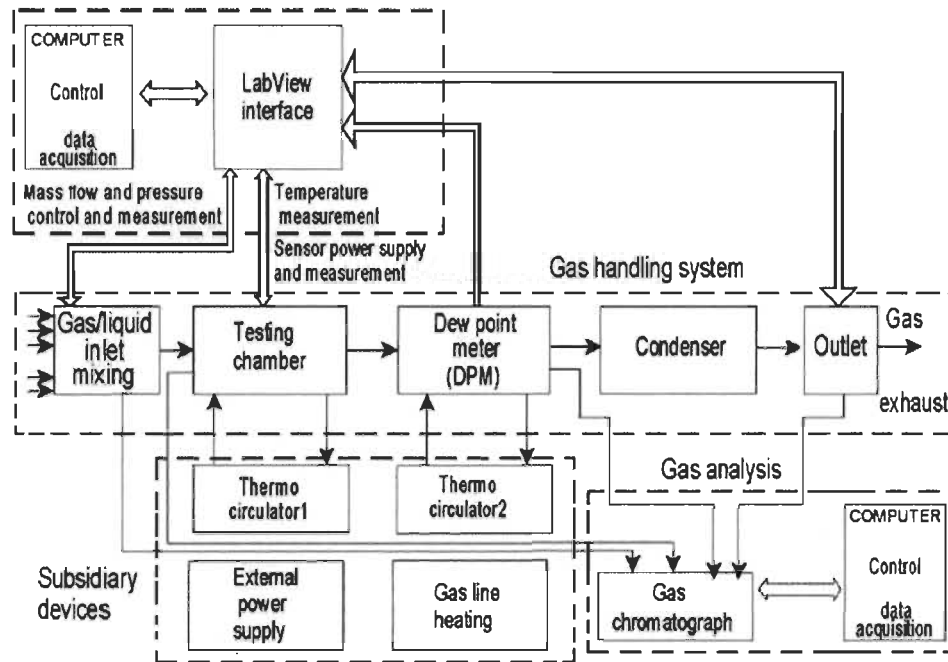


Figure 1-10 Banc d'essai utilisé [21]

En plus de s'assurer que tous paramètres requis par les chercheurs et les fabricants d'automobiles sont réalisés, l'équipe de monsieur Boon-Brett a vérifié l'effet d'autres gaz sur les capteurs tels que le monoxyde de carbone [22]. Le prochain graphique, démontre quels sont les capteurs qui répondent le mieux à l'application que l'on désire en faire (voir figure 1-11).

Table 6 – Summary of performance data for each type of commercially available sensor considered in the market survey.^a

Criteria	MOS		TCD		CAT		EC		MOx		COMB		OPT	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Temperature range (°C)	-40	110	-40	55	-40	82	-40	80	-40	80	-40	125	-15	50
Pressure range (kPa)	70	130	80	120	70	130	90	110	80	120	70	130	75	175
Humidity range (% RH)	5	95	0	99	0	100	10	95	0	100	0	95	0	95
Measuring range (ppm)	200	44,000	-	100%	-	40,000	15	50,000	10	48,000	10	100%	1000	100%
Response time (t_{90} s)	2		10		8		5		4		10		60	
Recovery time (t_{10} s)	10		10		10		-		10		-		-	
Power consumption (mW)	675		350		256		2.25		150		720		1080	
Lifetime (h)	87,600		43,800		43,800		26,280		43,800		87,600		44,000	

^a Where omitted, data were not available from the manufacturer's specifications.

Figure 1-11. Résultat des tests sur les différents types de capteur [17].

Des étudiants du laboratoire de recherche LMST ont écrit un article résumant les caractéristiques de plusieurs capteurs d'hydrogène qui se retrouvent sur le marché [23]. Ils nous informent sur les endroits où les capteurs se retrouvent dans un véhicule et qu'ils comportent quelques lacunes dans le domaine de la sécurité automobile par rapport à ce que les entreprises demandent. Ces étudiants ont commencé leur recherche dans le but de corriger ces lacunes.

1.3 La problématique du sujet de recherche de la maîtrise

Maintenant que le tour des axes de recherche est complété, deux grands axes peuvent être retenus: le stockage et la sécurité. L'objectif du présent projet de recherche est la conception d'un système de mesure de concentration d'hydrogène dans un cylindre rempli d'hydrure métallique. La concentration sera mesurée à l'aide de microsonde, car il y a très peu d'espace disponible dans un réservoir de 50ml d'hydrure métallique. La mesure de la pression du réservoir ne peut pas indiquer la concentration d'hydrogène dans le réservoir (voir les figures 1-12 et 1-13). Nous remarquons que la pression reste stable pendant une grande partie de l'absorption et de la désorption [24], et pour cette raison, nous nous sommes tournés vers d'autres propriétés physiques.

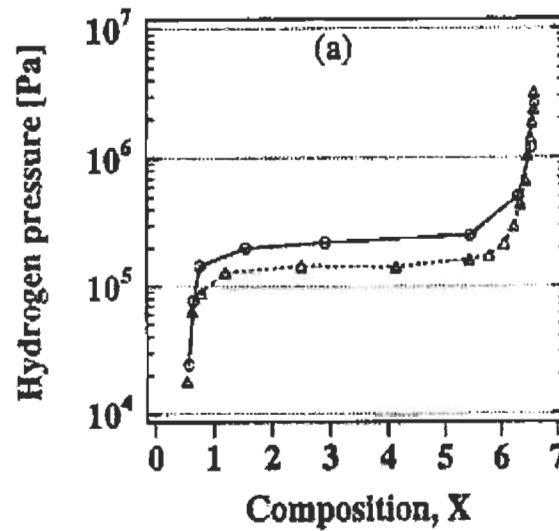


Figure 1-12. Courbe de pression selon l'absorption et la désorption [24].

Durant cette maîtrise, nous avons étudié la résistivité des hydrures métalliques, afin de connaître la concentration d'hydrogène. Le but visé par notre recherche est de produire un prototype pouvant mesurer la concentration d'hydrogène dans un hydrure métallique.

1.3.1 La résistivité de l'hydrure métallique

Quelques travaux ont porté sur la résistivité tout comme l'étude de monsieur Ishikawa, qui a étudié la relation entre la résistivité et les phases de l'hydrure métallique telles que le LaNi₅ et le LaCo₅. Ses mesures de résistivité ont été accomplies sur un volume stable, contrairement à ce projet-ci, qui mesure directement avec la poudre de LaNi₅. Le résultat obtenu lors de son expérience fut que la résistivité change selon l'hydrure métallique et sa phase absorption/désorption. (voir figure 1-13) [24]

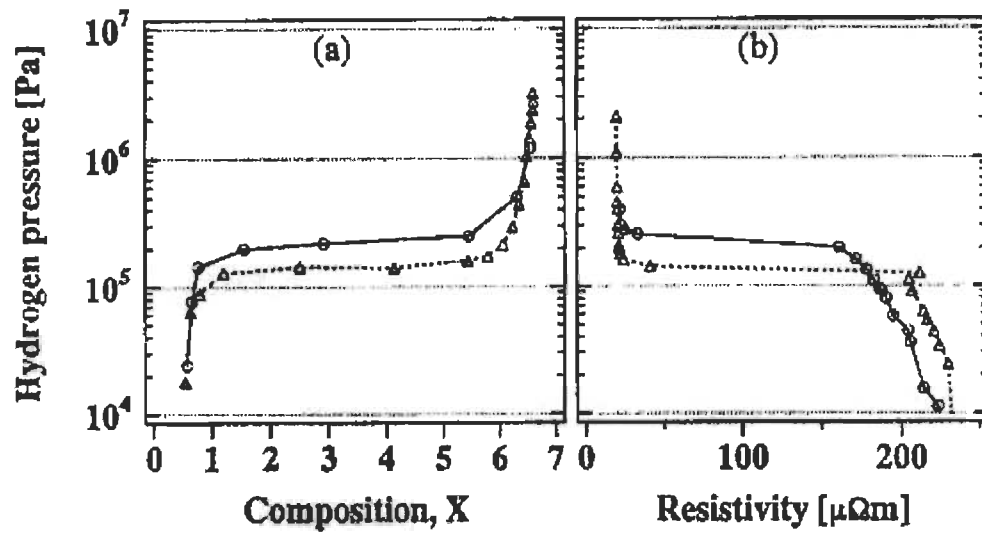


Figure 1-13. Le résultat de la résistivité de monsieur Ishikawa sur le LaNi5 selon l'absorption et la désorption [22]

Le schéma illustre la diminution de la résistance lors de l'absorption et l'augmentation lors de la désorption, cependant, la pression et la température à un effet sur la résistivité. Plusieurs études effectuées sur la résistivité ont obtenu un résultat suggérant que la résistance change selon la concentration, la majorité des recherches ont pris la mesure de résistivité sur des substrats (volume) [25-28].

2 La résistivité

Les hydrides métalliques possèdent trois phases nommées : phase α , où le métal commence à absorber l'hydrogène, la phase $\alpha + \beta$, durant laquelle la pression reste constante et le métal emmagasine le plus d'hydrogène et, finalement, la phase β , durant laquelle le métal se rend à son maximum d'absorption. Ces phases changent selon la substance utilisée. (Voir figure 2-1)

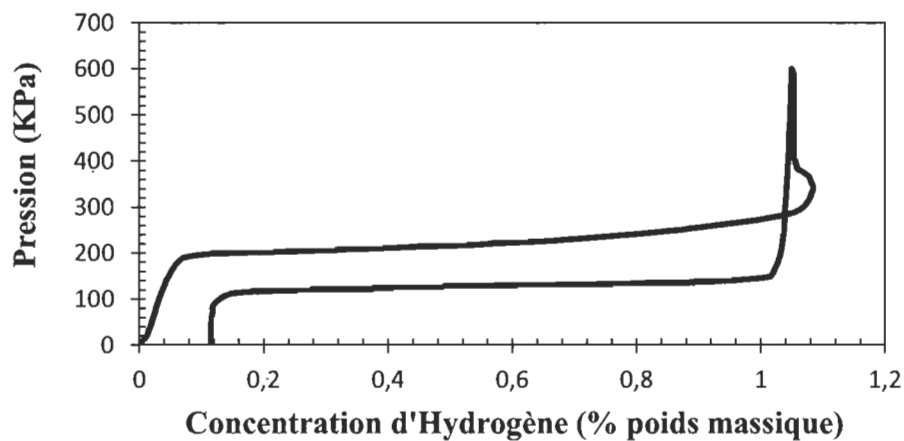


Figure 2-1. Quelques courbes d'absorption ou désorption d'hydrogène [12].

Le réseau H2CAN s'est associé à l'entreprise PALCAN pour ce projet. Grâce à cette dernière nous avons pu obtenir un hydruure métallique. Elle nous a fourni un échantillon de LaNi_5 , lanthane nickel 5. Cet échantillon servira à vérifier si la résistivité change tel qu'indiqué dans plusieurs articles de recherche, comme ceux mentionnés au chapitre 1.3. Qu'est-ce que la résistivité? C'est une composante physique décrivant la façon dont un matériau résiste à l'écoulement de l'électricité [29]. La notation de la résistivité est : Ωm (ohm par mètre). Il est à noter que tout au long de cet ouvrage nous réfèrerons plutôt à la résistance de l'hydruure métallique à laisser passer l'électricité, sa notation est donc en ohm.

2.1 Point important pour mesurer la résistance de l'hydrure métallique

La méthode DC utilise la loi d'ohm pour connaître la résistance du matériel. Cette méthode détermine la résistance grâce à un courant connu entrant dans le matériel dont la tension est récupérée. Cependant, la sonde doit obligatoirement avoir un excellent contact avec la composante à mesurer [30]. La réponse obtenue dépend alors de la forme de la pièce qui a été mesurée (épaisseur connue et uniformité) ainsi que des points de contact avec les sondes. La longueur des sondes et des conducteurs permettant de récupérer les données est d'importance capitale. Spécifiquement pour la longueur des conducteurs; plus ils sont longs plus la valeur obtenue est parasitée. Ce phénomène sera mis en valeur dans la section résultats. La mesure a été effectuée à l'aide d'un multimètre, cependant nous avons dû préparer notre échantillon et concevoir un banc d'essai.

3 Méthodologie

Dans le but de déterminer la concentration d'hydrogène dans un réservoir de LaNi_5 la méthodologie comporte les grandes étapes suivantes :

- la conception des sondes, celles-ci devant s'insérer dans un réservoir de 50cc;
- le remplissage d'un réservoir d'hydruure métallique dans un environnement contrôlé (afin de ne pas contaminer le LaNi_5);
- la conception du banc d'essai pour tester les sondes conçues;
- l'adaptation de la connectique du porte-échantillon (réservoir d'hydrogène de 50cc) au PCT pour permettre l'entrée et la sortie de l'hydrogène de façon contrôlée.

3.1 Fabrication des sondes

La conception des microsondes a été pensée selon la contrainte suivante : le porte-échantillon doit rester fermé hermétiquement. Nous avons donc décidé quel réservoir nous voulions pour procéder aux expériences requises afin de trouver un prototype pouvant indiquer la concentration d'hydrogène contenu dans un hydruure métallique. Le cylindre a deux extrémités de type $\frac{1}{4}$ NPT (national pipe thread) femelle, ce qui permettra d'assembler le réservoir au banc d'essai.

Nous avons à ce moment précis recherché partout sur Internet un passe-fils qui permettrait d'introduire des fils à l'intérieur du porte-échantillon tout le laissant hermétiquement fermé. Nous avons trouvé ce connecteur chez la compagnie Stuart Piper-TC Ltd. Le numéro de la pièce est WFP_1/4 NPT-0,5-4-T, ce qui indique que ce passe-fil peut posséder un connecteur $\frac{1}{4}$ NPT mâle qui permet de faire la connexion facilement sur le réservoir. Le 0,5 fait référence au diamètre des sondes qui peuvent être insérées à l'intérieur de ce dernier et le T, indique que le sellant est conçu

de téflon. Ce dispositif peut supporter une pression maximale de 30 000 KPa, la figure suivante (figure 3-1) illustre le résultat obtenu.

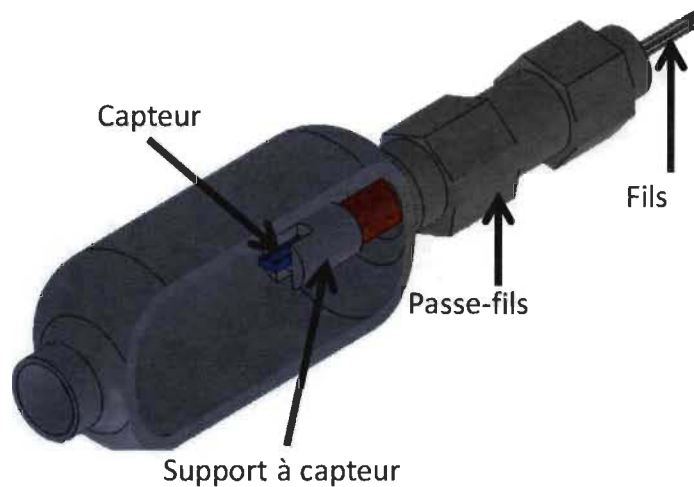


Figure 3-1 Passe-Fils avec le réservoir

Une fois le passe-fils trouvé nous avons inséré les sondes à l'intérieur de ce dernier, puis comme indiqué par le fabricant nous avons serré le boulon avec une clé dynamométrique avec une pression de 26 pieds par livre. Le diamètre des sondes est de 0,5mm qui correspond à des fils de grosseur AWG 24. Nous avons dessiné, à l'aide du logiciel SolidWorks, une tige pour s'assurer que les sondes ne se touchent pas à l'intérieur du réservoir et nous les avons imprimés avec une imprimante 3D, la figure suivante illustre les électrodes.

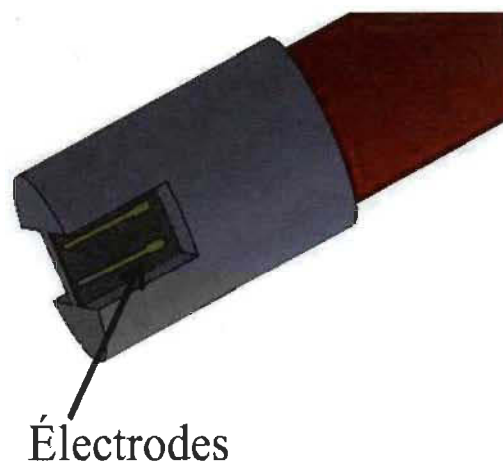


Figure 3-2 Les sondes

3.2 Conception du banc d'essai

La conception de notre grand banc d'essai comprend deux parties, la première est un montage pour donner l'état de l'échantillon en ce qui concerne la pression, la température et la concentration massique d'hydrogène accumulée dans l'hydrure métallique. La deuxième est une seconde plateforme informatique pour connaître la valeur résistive du réservoir rempli d'hydrure métallique. Tel qu'illustré sur le schéma bloc de la figure suivante, le PCT contrôle la quantité de gaz qui se retrouve dans l'échantillon, ce dernier est tenu à température constante par un bain thermostaté, l'échantillon transmet sa caractéristique aux appareils de mesure qui, eux, sont reliés à une plateforme logistique.

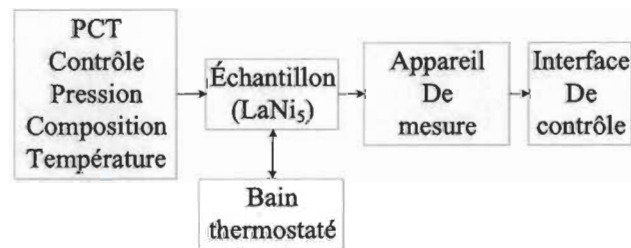


Figure 3-3 Schéma bloc des bancs d'essai

3.2.1 Le PCT

À l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène le professeur Huot et son équipe étudient les hydrures métalliques, afin de connaître leur comportement. Le banc d'essai PCT permet à l'utilisateur de contrôler les conditions de manipulations désirées telles que la pression et la température. Ces paramètres permettent de répondre aux questions suivantes : à quelle pression commence l'absorption ou la désorption? La pression et la concentration sont étroitement reliées à la température de leur environnement, et quelle est la concentration d'hydrogène pour un échantillon donné?

3.2.1.1 *Les composantes du PCT*

Le système PCT est composé d'une pompe à vide, de quatre valves automatiques qui permettent de contrôler la pression d'hydrogène désirée, d'une valve manuelle, d'une sonde de pression, d'un capteur de température ainsi qu'un réservoir d'hydrogène. Les trois valves automatiques utilisées lors de ce projet permettent : l'arrivée du gaz dans le banc d'essai par la valve d'hydrogène; de retirer le gaz par la valve d'évacuation ; puis de vider complètement l'hydrogène de l'échantillon par la valve de la pompe. Cette dernière peut être mise en fonction si, et seulement si, la pression du PCT est en dessous de 102,3kPa. Nous utilisons la valve manuelle pour garder le contrôle sur notre échantillon en tout temps.

Ce banc d'essai est relié à une plateforme informatique, qui a été programmée par un technicien professionnel grâce au logiciel LabVIEW. Ce programme obtient les informations provenant de la sonde de pression et de la sonde de température et contrôle les valves pneumatiques. À la fin du processus, il recueille les données de l'expérience s'il est en mode automatique. Les deux figures suivantes représentent une vue d'ensemble du banc d'essai, la fenêtre de contrôle des valves automatiques avec l'indicateur de pression du système, ainsi que la température de l'échantillon (Figure 3-4 et 3-5). Il est à noter que nous devons mettre notre échantillon sur le PCT. Pour ce faire nous insérons un filtre métallique entre la sortie du PCT et le réservoir désiré qui empêche de contaminer tous les autres systèmes étant reliés à la pompe à vide.

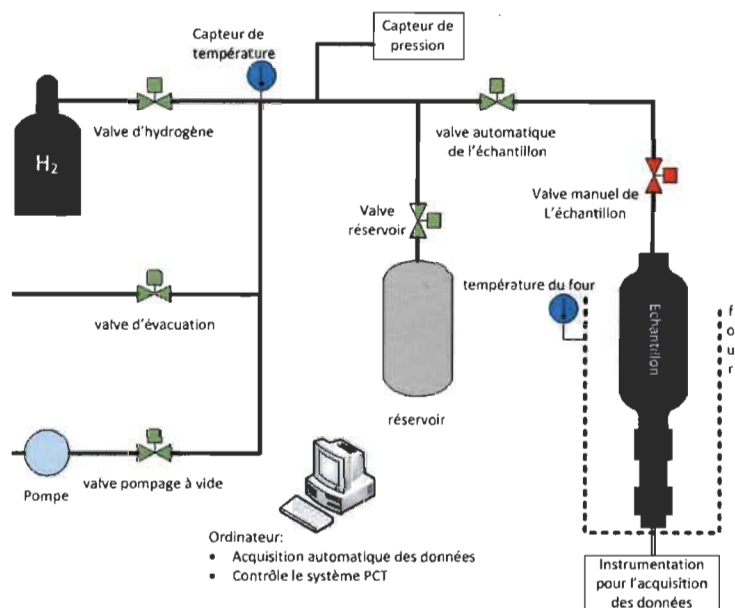


Figure 3-4 Vue d'ensemble sur le banc d'essai

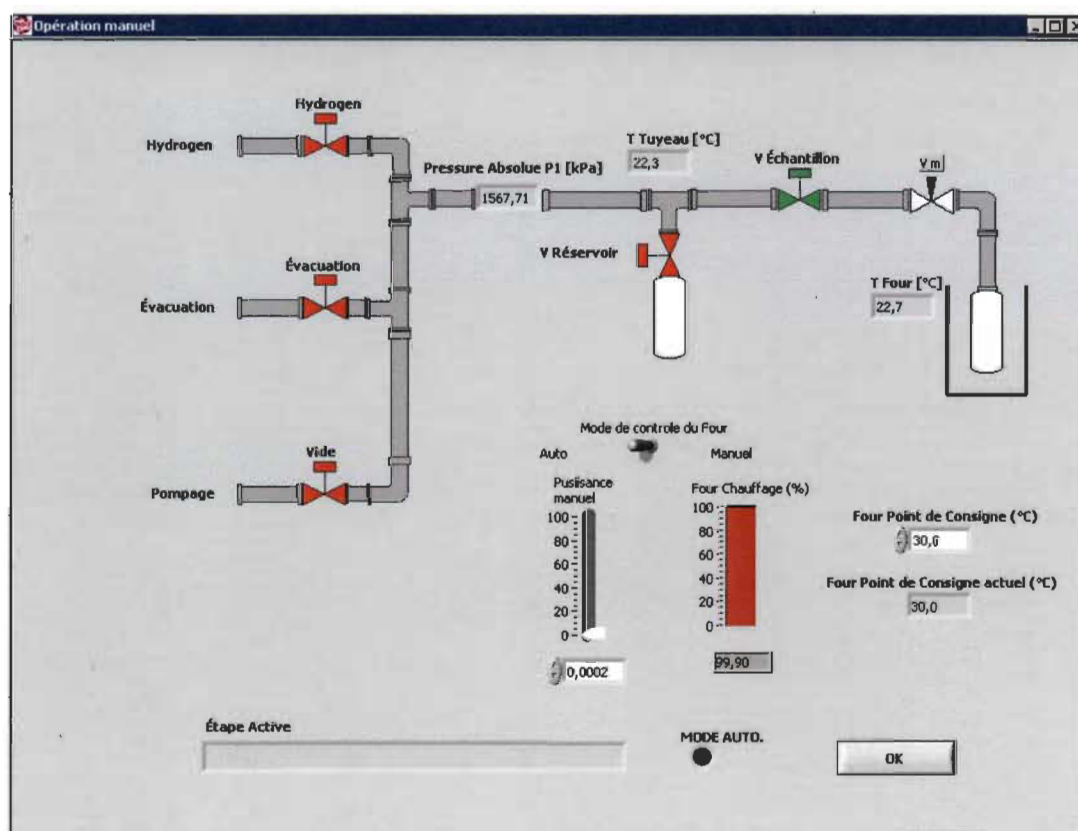


Figure 3-5 Contrôle et visualisation des états des valves du PCT

3.2.1.2 Les différents choix de configuration du PCT

Le PCT possède quatre types d'opérations déjà programmés soit : le mode manuel, le mode cyclage, le mode cinétique ainsi que le mode PCT. Durant notre projet nous n'avons utilisé que le mode manuel et le mode PCT. La figure suivante illustre qu'il suffit de sélectionner le mode souhaité, afin de l'employer (Figure 3-6).

Configuration de l'expérience

Description
MgMcPHY Forgeage centre

Mode
☐ Manuel ☐ Cyclage ☐ Kinetic ☒ PCT

Mass (mg) 387,1 Nombre de moles 1 Nombre d'atomes 1 Porte échantillon 9
 Température du Four Abs. (°C.) 350 Température du Four Des. (°C.) 350 Volume Abs. None Volume Des. R1
 Limit basse Pression (kPa) 10 Pression Abs. (kPa) 2000 Temps Abs. (Sec.) 500
 Limite haute pression (kPa) 1500 Pression Dés. (kPa) 100 Temps Dés. (Sec.) 500
 Pression step 100 Nombre de cycles 10
 Enregistré à chaque cycle 0

Annulé OK

Figure 3-6 Configuration de l'expérience désirée

Le mode manuel sert à vérifier si le montage comporte des fuites et s'il y a variation de la caractéristique électrique étudiée en introduisant de l'hydrogène dans le réservoir d'hydruure métallique. En ce qui concerne le mode PCT, lors de ce choix il faut remplir les données demandées dans le tableau en suivant les options du mode. Certaines données sont indiquées par défaut : le nombre de moles et le nombre d'atomes auquel nous appliquons la valeur 1. Nous indiquons aussi à quelle température extérieure sera soumis l'échantillon, le réservoir choisi, et la pression en jeu (pression de départ et pression d'arrivé avec une pression échelon).

Avant de terminer la description de l'opération, nous devons avoir recueilli, au préalable, quelques informations, telles que le volume du réservoir d'hydruire métallique et la masse de cet hydruire. La procédure pour obtenir ces éléments sera traitée dans le prochain chapitre. Une fois toutes les données remplies correctement, le programme calculera la concentration d'hydrogène dans le réservoir durant tout le cycle, afin de l'afficher sur un diagramme en temps réel, (il y a plusieurs choix pour le graphique tels que la pression en fonction du temps, la concentration en fonction de la pression) (Voir figure 3-7)

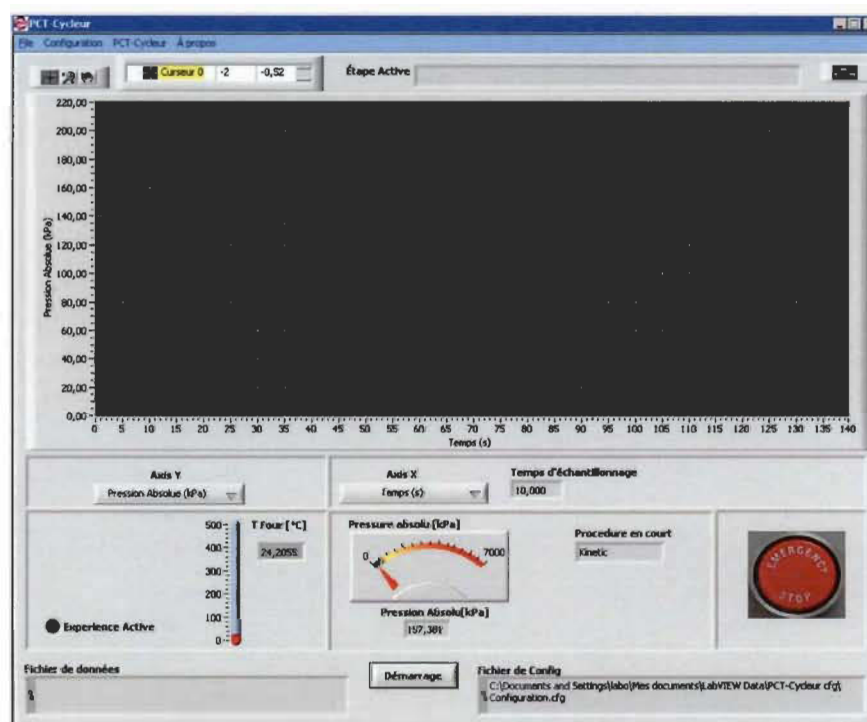


Figure 3-7 Diagramme de l'état de l'échantillon

Avant de passer au chapitre suivant, examinons la dernière partie du banc d'essai, que nous avons ajouté, celle-ci permet de récupérer les données de la caractéristique électrique recherchée.

3.2.2 Le banc d'Acquisition des Données

Le banc d'acquisition des données est composé de quelques pièces d'équipements permettant de mesurer les propriétés électriques à recueillir dans le porte-échantillon (voir la figure 3-8).

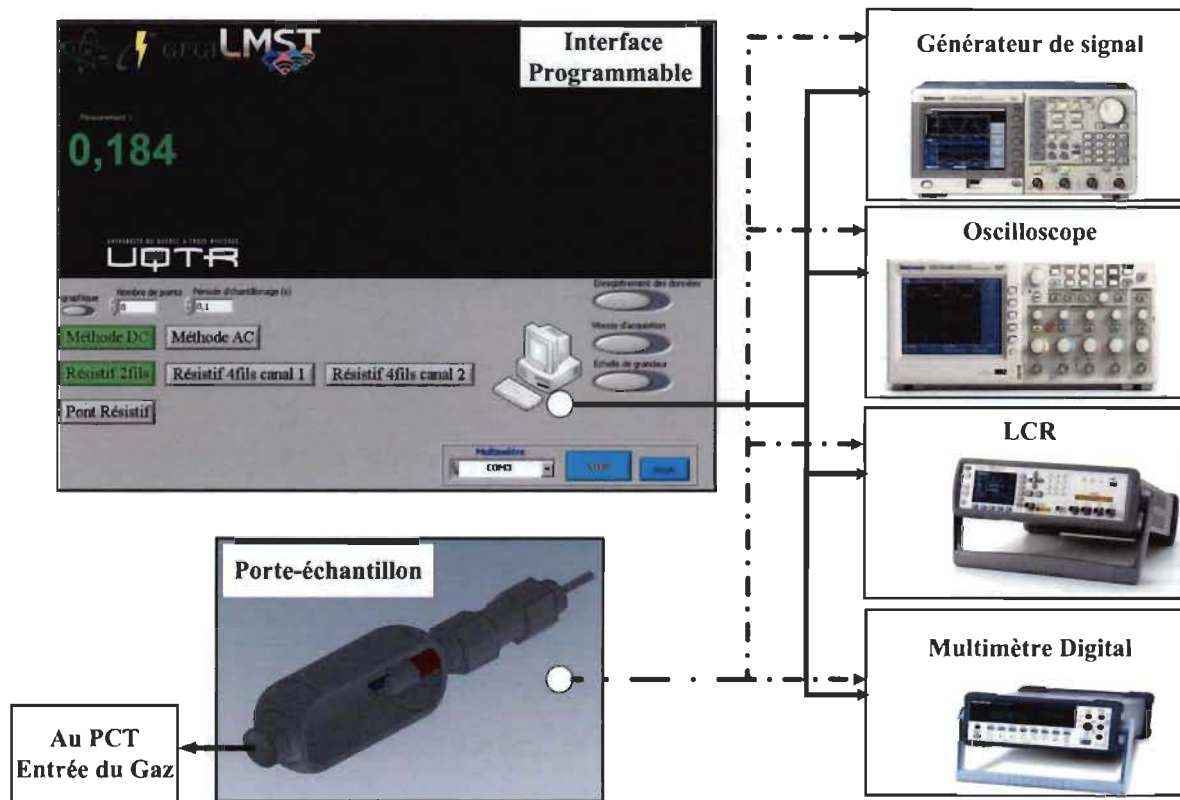


Figure 3-8 Banc d'essai pour l'acquisition de données

Cet équipement est constitué d'un multimètre numérique de précision, le GMD8255A de la compagnie Instek et d'une plateforme informatique. D'autres appareils périphériques comme un générateur de fréquence et un oscilloscope de Tektronic peuvent se rattacher au banc d'essai. Cette plateforme informatique a été programmée sous le logiciel LabVIEW. Le multimètre et la plateforme sont reliés grâce à un fil de communication USB.

La plateforme permet de voir les données prises par le multimètre et offre à l'utilisateur la possibilité d'enregistrer les données ainsi que regarder l'évolution de ces dernières sur un

graphique. La figure 3-9 illustre l'interface du programme, telle que vu par l'utilisateur, lors de son ouverture, il est à noter que les boutons poussoirs : Méthode DC et Méthode AC permettent l'ouverture des modes leur étant associés.



Figure 3-9 Chaîne de communication entre le multimètre et la plateforme

Regardons plus précisément comment les étapes de programmation ont été élaborées afin de réaliser ce montage. Dans un premier temps, nous avons programmé la chaîne de communication entre l'appareil, soit le multimètre, et la plateforme informatique. (Voir la figure 3-10)

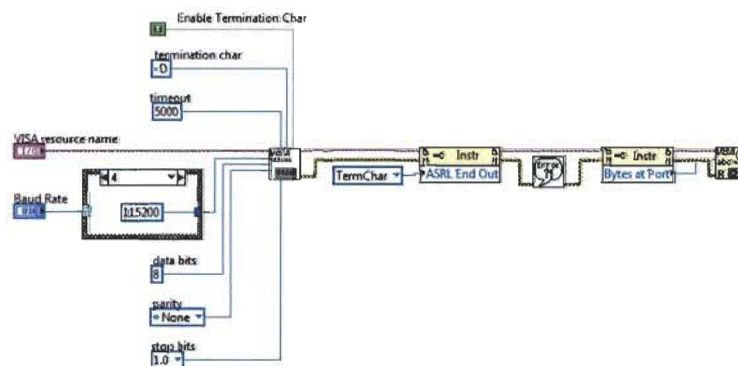


Figure 3-10 Chaîne de communication entre le multimètre et la plateforme

Les points importants à programmer sont les suivants : le nom de l'appareil, la vitesse de communication, le nombre de bits par donnée, s'il y a un bit de parité sur les données, le nombre de bit d'arrêt, si la communication (entre le multimètre et la plateforme informatique) est demandé

par l'utilisateur et le temps d'attente, dans l'éventualité que l'appareil ne réponde pas, pour avertir l'utilisateur de la plateforme. En ce qui a trait aux autres informations qui se retrouvent ici, elles font partie de la transmission de données de notre appareil vers la plateforme. (Voir le tableau 3-1 pour connaître les valeurs des éléments importants mentionné)

Tableau 3-1 Propriété de la chaîne de communication

Propriété	Valeur
Vitesse de communication	115200 bauds
Nombre de bits par donnée	8
Bit de parité	Non
Nombre de bit d'arrêt	1
Temps d'attente	5000ms

Dans un deuxième temps, nous avons programmé toutes les actions dont nous avons besoin pour le bon fonctionnement de notre programme dans une boucle d'événements (voir la figure 3-11). L'avantage de l'utilisation de cette boucle est de gérer chaque action demandée par l'utilisateur du programme de façon rapide et efficace, à chaque action une partie du programme lui est associée.

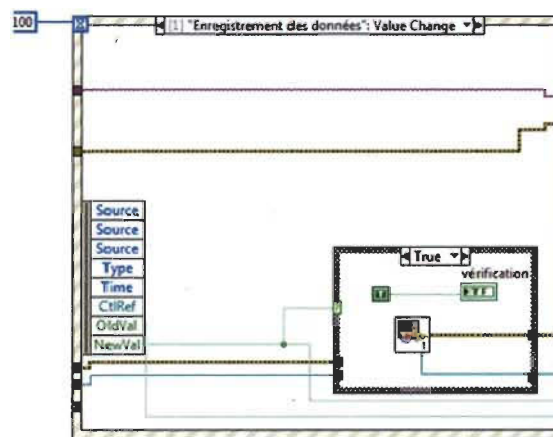


Figure 3-11 Boucle d'événement de la plateforme informatique

Tel qu'illustré à la figure 3-9, au commencement, les boutons sont grisés pour signifier qu'ils n'ont pas encore été sélectionnés. Une fois que l'utilisateur a fait son choix, ils deviennent verts et le demeurent jusqu'à la fin. La première action est de signifier à la boucle que nous appuyons sur le bouton de la souris pour sélectionner un mode « exemple » pour avoir la méthode DC, ce qui allumera le bouton « Méthode DC » et fera apparaître les méthodes lui étant rattachées comme le démontre la figure 3-8. La deuxième action est effectuée lorsque le bouton de la souris est relâché il faut que le bouton « Méthode DC » reste vert et que les modes lui étant rattachés restent apparants. Ce processus se produit avec chaque bouton.

Dans un troisième temps, nous avons programmé l'enregistrement des données. Voici quelques points importants de cette partie soit : la préparation du fichier, l'enregistrement de la donnée et la fermeture du fichier. Lorsque l'utilisateur appuie sur « enregistrement de données », la boucle envoie un signal à l'ouverture d'un fichier dans LabVIEW, ce qui a pour effet de demander à l'utilisateur où doit être enregistré le document et quel nom lui sera rattaché. Puis, dans ce fichier, le programme nomme les colonnes dans lesquelles chaque donnée sera traitée. (Voir la figure 3-12)

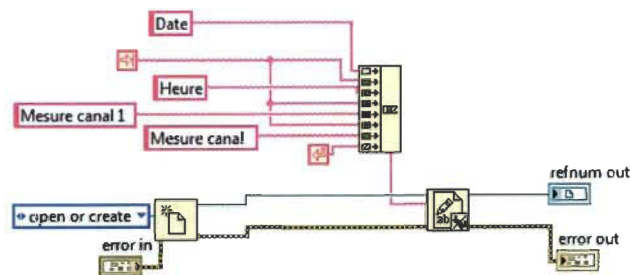


Figure 3-12 Préparation du fichier d'enregistrement

Après l'ouverture du fichier, pour la préparation de ce dernier, les données seront emmagasinées grâce à la programmation illustrée à la figure 3-13. Sur celle-ci on peut voir que chaque donnée est aussi séparée de la même façon que lors de la préparation du fichier par une tabulation et que les données sont de type long.

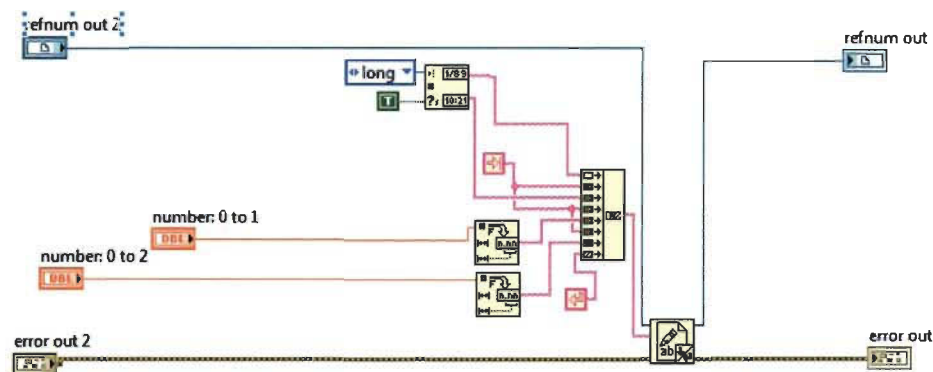


Figure 3-13 Enregistrement des données

La fermeture du fichier est effectuée lorsque la personne qui utilise le programme le demande. À ce moment la boucle d'événement envoie le signal qui permet de mettre une boucle externe à « vrai » pour que celle-ci ferme définitivement le fichier d'écriture.

Dans un quatrième et dernier temps, nous avons conçu l'option du tableau. Ce tableau affiche l'évolution des données selon le temps. Le programme demande à l'utilisateur combien de points par seconde il désire garder et quelle est la période d'échantillonnage qu'il désire. Ces données sont alors mises en action pour sélectionner les données désirées et le temps désiré comme illustré dans les prochaines figures (3-14 et 3-15), le tout est alors dessiné dans un graphique qui évolue avec le temps.

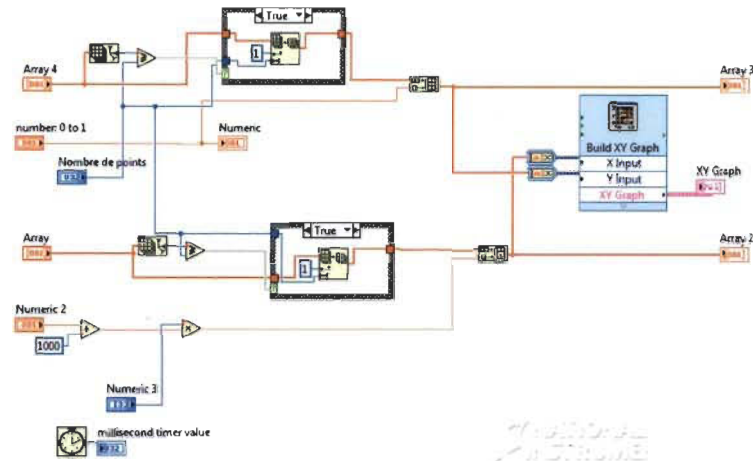


Figure 3-14 Construction du graphique

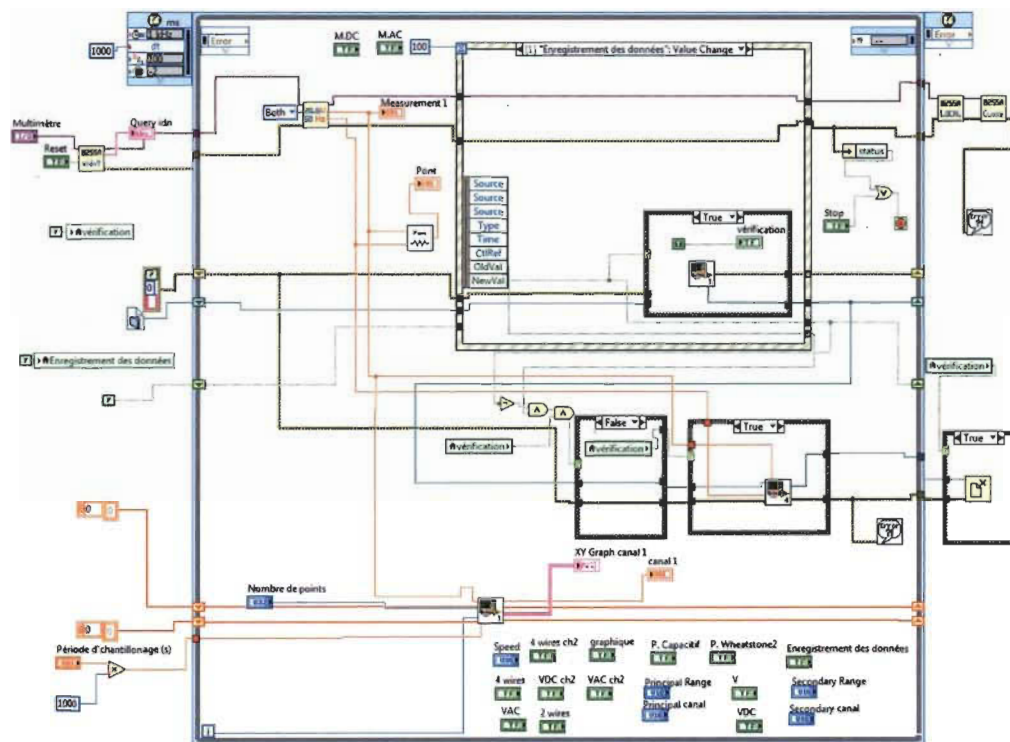


Figure 3-15 Programmation finale de la plateforme automatisée

Pour terminer, voici l'aspect de la programmation finale. C'est à dire que chaque partie se rattache à une boucle de temps qui s'effectue en 1 seconde.

faire, il suffit de le déposer dans l'entrée de la boîte à gants et ouvrir la valve d'évacuation et d'azote pendant un minimum de 5 minutes pendant que le grand caisson est fermé hermétiquement.

La seconde étape pour la préparation de l'échantillon est la mesure de la masse de l'hydruire métallique, qui doit s'effectuer dans une boîte à gants afin de ne pas contaminer le métal. Si le métal touchait à l'air, une fine couche d'oxyde se formerait et réduirait de façon considérable la quantité de stockage d'hydrogène dans cette poudre. L'hydruire métallique est utilisé sous forme de poudre, à sa réception, la poudre s'était compactée pour prendre l'allure d'une roche. Nous avons dû la réduire en poudre un peu plus fine pour l'insérer dans le réservoir. Nous avons introduit l'hydruire métallique, le lanthane nickel 5 (LaNi_5), en suivant la procédure d'entrée dans la boîte à gants qui est :

A. Ouvrir le petit caisson sur le côté de la boîte;

B. Introduire le LaNi_5 dans cette ouverture;

C. Refermer de façon hermétique le sas;

D. Ouvrir l'évacuation du sas;

(Ce qui permet de retirer l'air dans le sas

recommandé de descendre à une pression de -30Psi);

E. Remplir d'azote le petit caisson;

(Ce qui permet de remplir le sas d'azote

recommandé de remettre le sas à une pression de 0Psi);

F. Répéter les étapes D et E trois fois

(ce qui aura comme effet de faire une purge de l'air dans le sas);

G. Ouvrir de l'intérieur de la boîte à gants le petit caisson pour ramasser le matériel.

Une fois ces étapes terminées, nous avons réduit les roches en poudre. Puis, nous avons pesé la poudre à l'aide d'une balance de précision, qui se retrouve à l'intérieur de la boîte à gants. La masse obtenue pour remplir le petit réservoir est de 254 grammes. Ensuite, nous avons introduit la poudre dans le réservoir par petites quantités. Ce qui complète la méthodologie, regardons maintenant les résultats obtenus.

4 Résultats

Dans le but de répondre à la problématique nous avons établi des procédures d'expériences afin de vérifier la relation entre la résistance du matériel de stockage à la concentration d'hydrogène dans celui-ci. En premier lieu, nous devions démontrer s'il y avait une variation de la résistance du LaNi_5 lors d'une augmentation de la concentration d'hydrogène. La seconde étape a été d'effectuer des essais sur des cycles de désorption d'hydrogène sur le LaNi_5 , par la suite l'étape a été répétée sur un cycle complet car il fallait observer si, à long terme, le résultat était stable. Les données recueillies nous permettraient de construire un modèle d'éléments finis sur le logiciel Comsol. Ces données permettront de développer une fonction mathématique pour connaître la variation d'hydrogène en connaissant la résistance de l'hydrure métallique et vice-versa. Finalement, nous devrions être capables de développer un prototype pouvant indiquer la concentration dans le réservoir de LaNi_5 .

4.1 Le comportement de la résistance du LaNi_5

Au début de la recherche nous avons vérifié si notre première hypothèse pouvait se confirmer, c'est-à-dire si nous pourrions observer une variation résistive de notre hydrure métallique. L'échantillon qui a été utilisé, et qui sera utilisé tout au long de cette recherche, est composé d'un réservoir rempli de 254 grammes de LaNi_5 .

Les manipulations effectuées pour cette étape ont servi à relier l'échantillon aux bancs d'essai donc sur le PCT (ne pas oublier de mettre un filtre entre le réservoir et la conduite d'hydrogène sortant du PCT) et sur le banc d'essai automatique. Ces derniers permettront, d'une part, de contrôler l'action de l'hydrogène. et d'autre part, de recueillir nos premières données. La mise au point du PCT a été paramétrée en mode manuel, tel qu'illustré dans le chapitre 3.2.1.2, et le

réservoir désiré, sélectionné. Sur le banc d'essai automatique nous avons utilisé le multimètre. Il faut prendre en note que la température de l'environnement d'utilisation de notre montage se retrouve à 23° C, la justification de l'importance de prendre cette température en note suivra sous peu.

Grâce au PCT nous avons utilisé la procédure suivante pour charger d'hydrogène notre lanthane nickel5 :

- A. Vérifier que toutes les valves du PCT sont fermées;
- B. Faire le vide dans l'échantillon (ouvrir la valve de la pompe si la pression est inférieure à 102 kPa, sinon il est important d'abaisser la pression à l'aide la valve d'évacuation);
- C. Refermer la valve de la pompe;
- D. Démarrer le programme d'enregistrement du banc d'essai automatique;
- E. Ouvrir la valve d'hydrogène;
- F. Faire monter la pression dans le réservoir jusqu'au maximum soit 2800 kPa;
- G. Refermer la valve d'hydrogène;
- H. Vérifier si la pression reste stable dans le réservoir;
- I. Sinon, refaire les étapes E à H, jusqu'à ce que la pression de 2800 kPa soit stable;
- J. Si oui, mettre fin à l'enregistrement des données sur le banc d'essai automatique.

Ces étapes ont permis de trouver la courbe illustrée à la figure 4-1 qui confirme que la résistance varie lorsqu'il y a absorption d'hydrogène dans le LaNi_5 . Quelques recherches avaient effectivement déjà démontré cette relation dans des réservoirs remplis d'hydruure métallique compressé tel que la recherche de monsieur F. Ishikawa l'affirme [24]. Dans le cadre de notre recherche l'hydruure métallique n'est pas compressé et nous avons obtenus un résultat similaire.

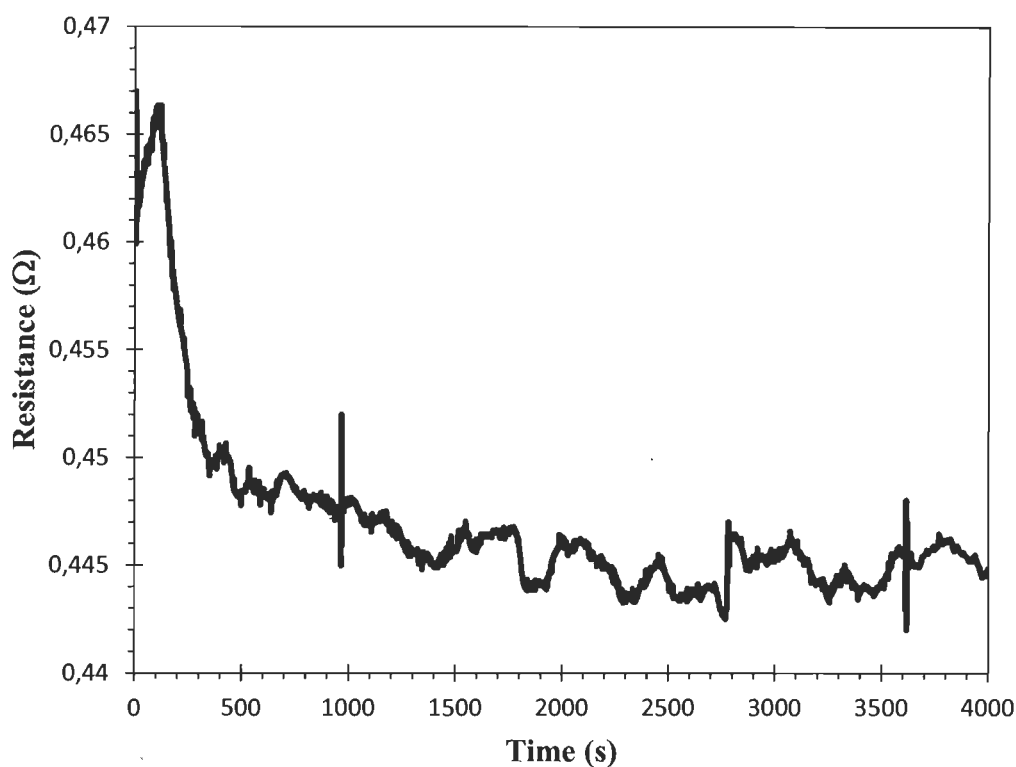


Figure 4-1 L'évolution de la résistance durant l'absorption

Après avoir confirmé que l'absorption abaisse la valeur de la résistance, nous avons observé si celle-ci remontait lorsqu'il a de moins en moins d'hydrogène et le résultat sera présenté dans les prochains paragraphes. Une fois que le réservoir est chargé, la procédure pour retirer l'hydrogène est la suivante :

- A. Vérifier que toutes les valves du PCT sont fermées;
- B. Démarrer le programme d'enregistrement du banc d'essai automatique;
- C. Ouvrir la valve d'évacuation;
- D. Refermer la valve d'évacuation lorsque nous sommes à 102 kPa;
- E. Ouvrir la valve de la pompe à vide;
- F. Faire descendre la pression dans le réservoir jusqu'au minimum, soit d'environ 10 kPa;
- G. Refermer la valve de la pompe;

- H. Vérifier si la pression reste stable dans le réservoir (à environ 10 kPa);
- I. Sinon refaire les étapes E à H, jusqu'à avoir une pression de 10 kPa;
- J. Si oui mettre fin à l'enregistrement des données sur le banc d'essai automatique.

Ces étapes ont permis de retrouver la courbe illustrée à la figure 4-2, ce qui confirme de quelle manière la résistance varie lorsqu'il y a désorption d'hydrogène dans le LaNi_5 . La résistance remonte comme nous l'avions pensé, ce qui nous permet de pouvoir investiguer cette technique afin de trouver un dispositif pour mesurer la concentration d'hydrogène. Il est important de noter ici que les pics retrouvés tout au long des graphiques des figures 4-1 et 4-2 sont dus en grande partie au fait que la pression n'était pas au minimum une fois que nous avons fermé les valves en jeu.

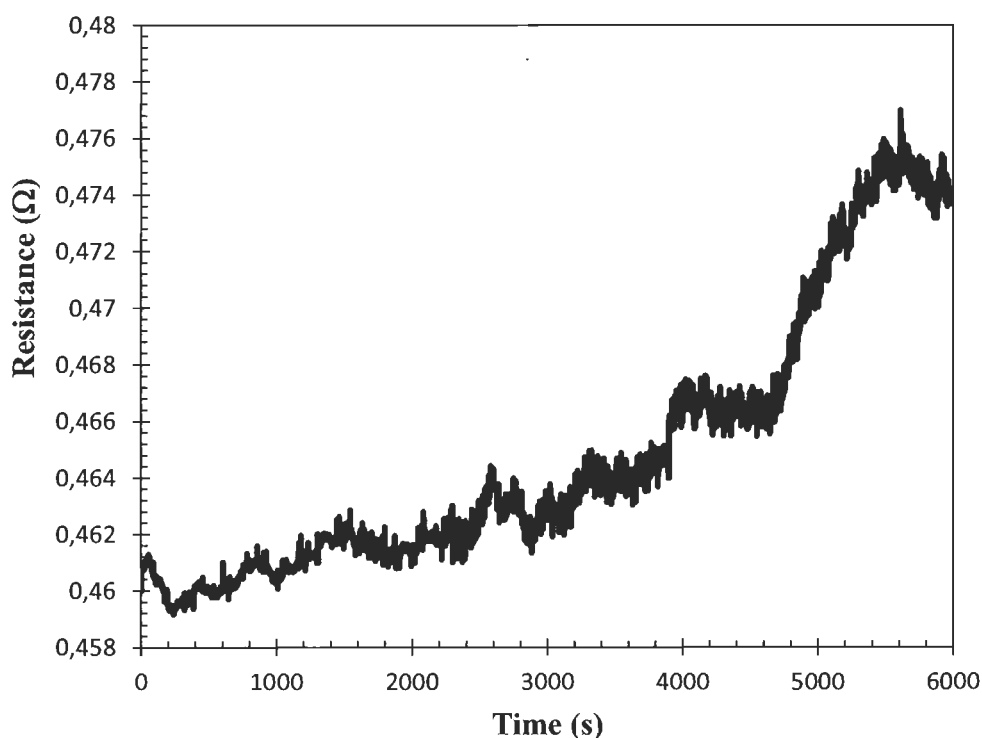


Figure 4-2 L'évolution de la résistance durant la désorption

De plus, dans ces deux graphiques les résistances se trouvent entre $0,48\Omega$ à $0,46\Omega$, ce qui montre que la résistance semble revenir à son point d'origine. Ces valeurs sont influencées par des parasites comme la longueur des fils reliés à nos sondes à l'intérieur du réservoir et le contact entre ces fils et les fils du multimètre qui se fait à l'aide de pinces crocodiles. Une fois les fils raccourcis, la résistance de $0,1905\ \Omega$ sur les valeurs expérimentales recueillies dans les deux premiers tests a diminué.

À ce moment, il nous était impossible d'utiliser le cycle PCT automatique car le PCT avait été conçu pour de plus petits réservoirs de quelques centimètres cubiques (voire 1 à 5cc), tandis que nous utilisons un réservoir de 50cc pour pouvoir introduire les sondes avec une plus grande aisance.

Le PCT a été conçu pour des échantillons de 1g de LaNi_5 , afin de connaître le taux d'absorption de cette composante. Comme on peut le constater, le porte-échantillon utilisé durant nos essais possède une masse de 230g. La grandeur de ce porte-échantillon a imposé aucune modification au processus du PCT automatique en laissant la valve du cylindre de référence, c'est-à-dire le cylindre avant notre porte-échantillon sur la figure 3-4, ouverte en permanence. Lors de l'opération en mode cinétique, le programme est conçu pour calculer un pourcentage d'hydrogène pour une masse donnée (toujours ici un problème de masse). C'est pourquoi à l'aide monsieur Julien Lang, un étudiant au doctorat de monsieur Jacques Huot, nous avons calculé un facteur de correction pour la concentration d'hydrogène pour notre volume. Ce facteur de correction ne sera pas appliqué à l'intérieur du programme PCT, il sera utilisé seulement pour corriger les résultats obtenus dans le fichier de données, créé par la plateforme de test, à l'aide de l'outil Excel. Le facteur de correction de la concentration est de : 0,000412074. Il se calcule en tenant compte de la formule des gaz parfaits soit :

$$PV = NRT \quad (4-1)$$

Les constantes de l'opération sont : P représente la pression du gaz dans le réservoir (Pa), le V, le volume occupé par le gaz dans l'échantillon (m³), le N, la quantité de matière du gaz (mole), le R, la constante universelle des gaz parfaits (8,314472 J K⁻¹ mol⁻¹) et finalement, le T représente la température à laquelle la mesure a été prise (en Kelvin).

Monsieur Lang a fait une courbe de calibration avec un échantillon étudié précédemment dans un volume connu. Ensuite, pour le facteur de correction, il ne s'agissait que de faire un rapport entre la masse des échantillons soit celle de référence en comparaison avec celle utilisée dans notre expérience, de même que pour les volumes utilisés, volumes machines de référence comparés au volume utilisé lors de nos expériences.

La différence entre la pression initiale et la pression finale indique quelle quantité d'hydrogène a été absorbée par l'échantillon (ΔP). La forme avec la différence de pression démontre aussi que pour une différence de pression donnée, le nombre de moles changera linéairement avec le volume, ce qui permet de calculer le facteur de correction. Les équations 4-2 et 4-3 illustrent la variation du nombre de moles absorbées selon la variation des pressions en jeu.

$$(\Delta P) V_1 = N_1 \quad (4-2)$$

$$(\Delta P) V_2 = N_2 \quad (4-3)$$

Pour la concentration d'hydrogène (%H), le programme calcul en premier lieu, le nombre de moles absorbées par l'échantillon en prenant la différence entre les pressions en jeu (ΔP) dans un volume connu. Une fois le nombre de moles obtenu, il est converti en masse (Mh) en considérant

la masse molaire et est divisé par la masse de l'échantillon total ((Me) + Mh). (Voir l'équation 4-4)

$$\frac{M_h}{M_h + M_E} = \%H \quad (4-4)$$

Une fois ce problème réglé, il a été possible d'obtenir deux courbes importantes. La première courbe illustre le phénomène qui aurait causé un obstacle si nous avions désiré prendre une sonde de pression pour connaître la concentration. Tel que présenté dans l'introduction, nous avons retrouvé les trois phases durant le cycle d'absorption et de désorption de l'hydruure métallique : la phase α , la phase $\alpha + \beta$ et la phase β , ainsi on peut remarquer à la figure 4-3 que durant la phase $\alpha + \beta$ la pression reste effectivement stable. L'autre courbe démontre que la résistance du LaNi_5 varie comme démontré dans les figures 4-1 et 4-2, mais une importante relation est vraiment mise de l'avant : la résistance revient sur ses pas lors de la décharge. (Voir la figure 4-4) La mise au point du PCT a été paramétrée, tel qu'illustré dans le chapitre 3.2.1.2, en mode PCT. L'expérience s'est déroulée entre une pression de 10 kPa à 1000 kPa avec des sauts de 50 kPa, la température est de 23 °C.

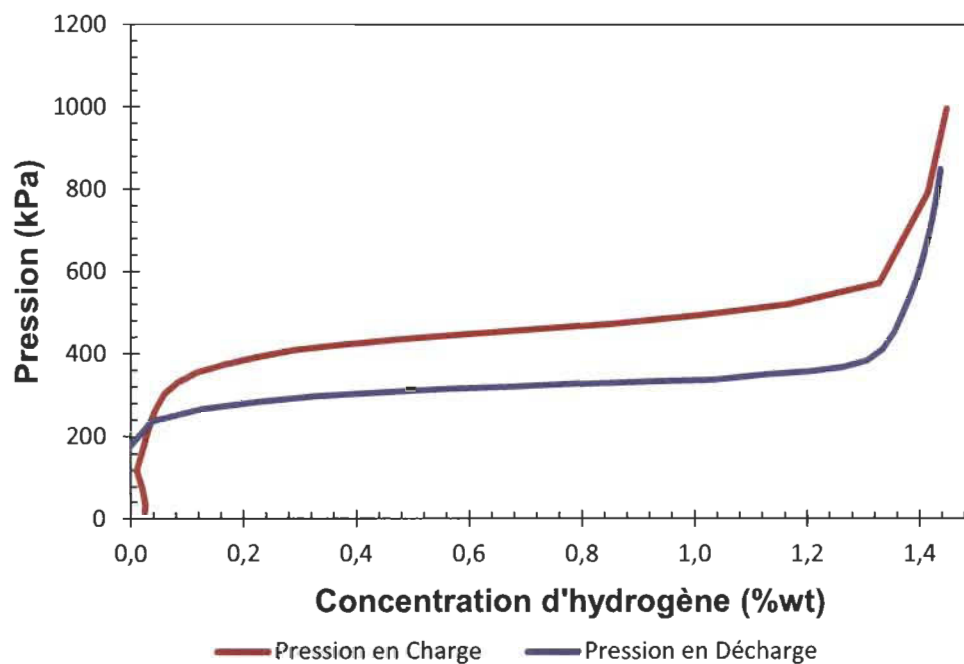


Figure 4-3 La pression du LaNi₅ comparé à la concentration d'H₂

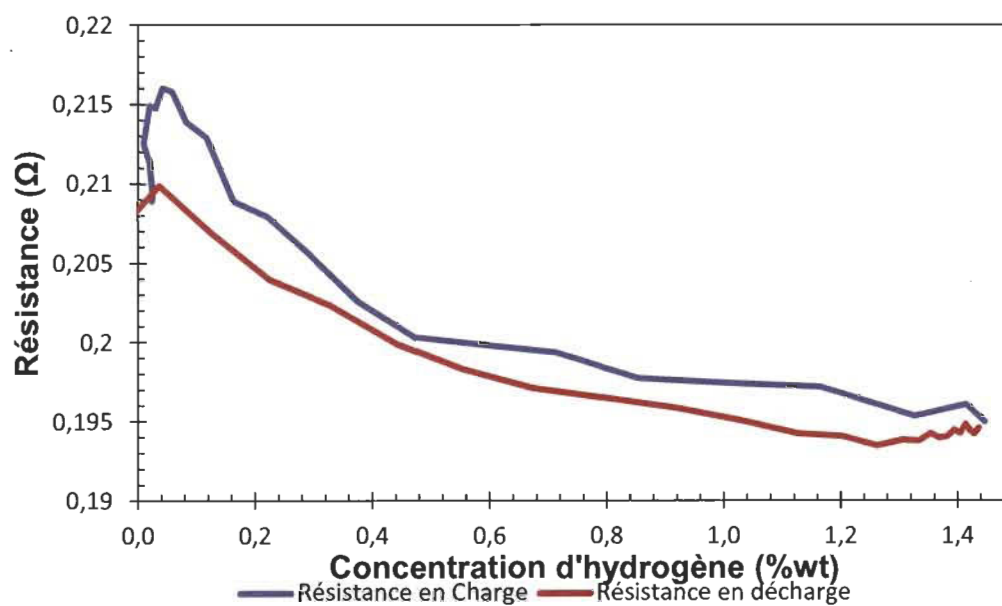


Figure 4-4 La résistance du LaNi₅ comparée à la concentration d'H₂

Nous avons dû corriger par la suite deux autres impasses pour arriver à avoir des données fiables, l'une reliée à la programmation des plateformes LabView (Mesure Résistive et PCT) utilisées et l'autre due à l'environnement immédiat de travail.

Le programme du PCT fourni des données de pression et de concentration à toutes les plages de pressions demandées (par exemple à tous les 50 kPa). Il est impossible de préprogrammer la prise de données par intervalle de temps puisque l'atteinte de la pression et le temps de stabilisation varient. De son côté, le banc d'essai fourni des données à toutes les secondes indépendamment du PCT. De manière à coordonner la prise de données entre le PCT et le banc d'essai, une opération manuelle était effectuée : lorsque le PCT indiquait une prise de donnée, l'utilisateur notait la valeur de la moyenne coulissante sur le banc d'essai. La moyenne coulissante étant plus stable que l'utilisation d'une donnée à un temps fixe.

Nous avons pu observer que le lanthane nickel 5 se charge d'hydrogène sous une pression d'environ 150 kPa, cependant un problème avec cette pression est survenu. Vers la fin juin, début juillet, la température ambiante était aux alentours de 27°C dans le laboratoire, à cette température, la pression d'absorption du LaNi_5 varie. Elle augmente significativement et la sonde de pression du PCT ne pouvant pas fonctionner correctement à cette pression, il a fallu insérer au banc d'essai un bain thermostaté. Ce bain nous a permis de continuer nos expériences à 23°C. Nous nous sommes questionnés sur la réponse obtenue : « Est-elle constante ou se dégrade-t-elle après plusieurs cycles? » Ce que nous avons vérifié dans les mois qui ont suivi ces premiers cycles complets. Nous avons constaté que la variation résistive demeure très stable sur plusieurs cycles. À la figure 4-5 nous illustrons, sur une période de près de 7 mois, que le système a gardé le même écart entre ces deux états.

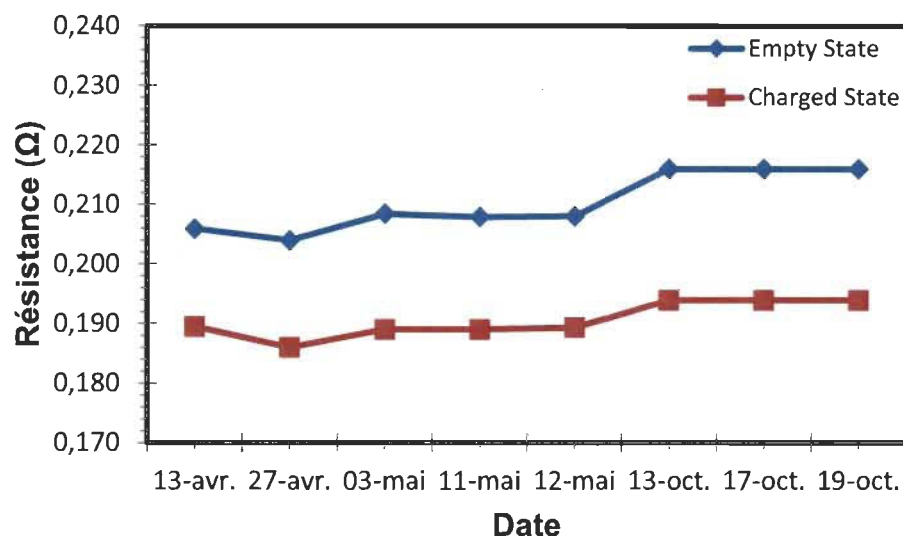


Figure 4-5 La tendance de la résistance à 23°C

4.2 La construction d'un modèle pour la simulation

Au début de notre travail, nous n'avions aucun moyen de faire une simulation d'éléments finis afin de vérifier de notre hypothèse de départ. Maintenant que nous avons fait les expériences requises et que l'hypothèse a pu se confirmer concluente, nous avons créé un modèle d'éléments finis à l'aide du logiciel Comsol.

La première étape consiste à dessiner les composantes qui entre en jeu dans la simulation : le réservoir échantillon et les sondes résistives. Nous avons dessiné un cylindre qui représente le contenu de notre réservoir soit le LaNi_5 . Les sondes sont conçues de deux tiges de cuivre, un matériel déjà bien documenté en ce qui concerne ses propriétés dans le logiciel Comsol (voir le tableau 4-1 pour connaître les propriétés utilisées lors des simulations effectuées durant le projet).

Tableau 4-1 Propriété physique du cuivre

Propriété	Symbole	Unité	Valeur
Conductivité électrique	σ	S/m	$5,998 \times 10^7$
Perméabilité relative	μ_r		1
Permittivité relative	ϵ_r		1
Capacité thermique	C_p	J/ (Kelvin*kg)	385
Émissivité de surface	ϵ		0,5
Densité	Rho	Kg/m ³	8700
Conductivité électrique	K	W/(m*kelvin)	400

Nous avons représenté la même longueur et même diamètre de tige à l'intérieur du cylindre de LaNi₅ soit une longueur de 13mm et diamètre de 0,5mm. Pour ce qui a trait aux propriétés physiques du lanthane nickel 5, nous avons pris en considération une permittivité relative de 1 et une conductivité électrique déterminée précédemment par les tests pratiques; sur le tableau 4-2 nous illustrons comment ces propriétés ont été attribuées lors des simulations.

Tableau 4-2 Propriété physique du LaNi₅

Propriété	Expression	Unité
Conductivité électrique	Rho	S/m
Permittivité relative	1	ϵ_r

Le Rho dans l'expression de la propriété de la conductivité électrique sera varié par le paramètre de simulation de Comsol. Sa valeur varie entre 2326 S/m et 10 000 S/m selon la concentration d'hydrogène dans le lanthane Nickel 5. (voir le chapitre 4.3 sur la relation mathématique [24])

La simulation a consisté à insérer par programmation une différence de potentiel de 1 V entre deux sondes de cette façon nous avons pu retrouver la densité de courant passant par les sondes. Cette densité de courant a permis de retrouver la résistance du LaNi₅ lorsque le matériel est chargé ou vide. La figure 4-6 illustre le montage et le résultat obtenu avec le logiciel Comsol.

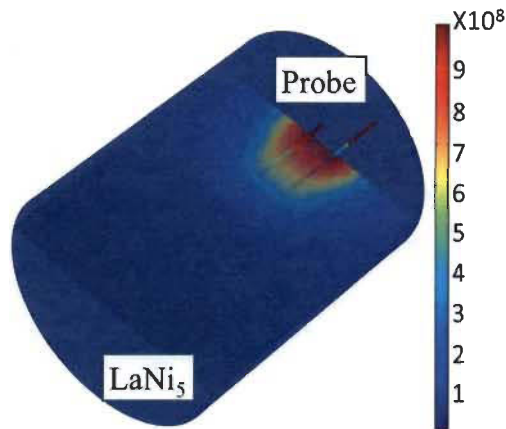


Figure 4-6 La Simulation de la densité du courant (A/m^2)

La simulation illustre que l'effet de la variation de la conductivité électrique est localisée dans l'environnement immédiat des électrodes seulement. Ce qui donne une mesure de la résistivité très locale de la concentration d'hydrogène dans le cylindre. Nous prenons pour acquis que la concentration d'hydrogène est uniforme dans tout le volume. Ce qui nous a permis de simuler l'évolution de la résistance du LaNi_5 , associée à la conductivité électrique. Voici quelques résultats de la conductivité électrique obtenus lors de la simulation en tenant compte de l'état chargé et de l'état vide, illustrés à la figure 4-7. La courbe que nous avons trouvée représente la relation entre les deux états mentionnés ainsi que sa relation. Cette relation n'est pas linéaire, dans la prochaine section nous retrouverons comment calculer les résultats de façon théorique.

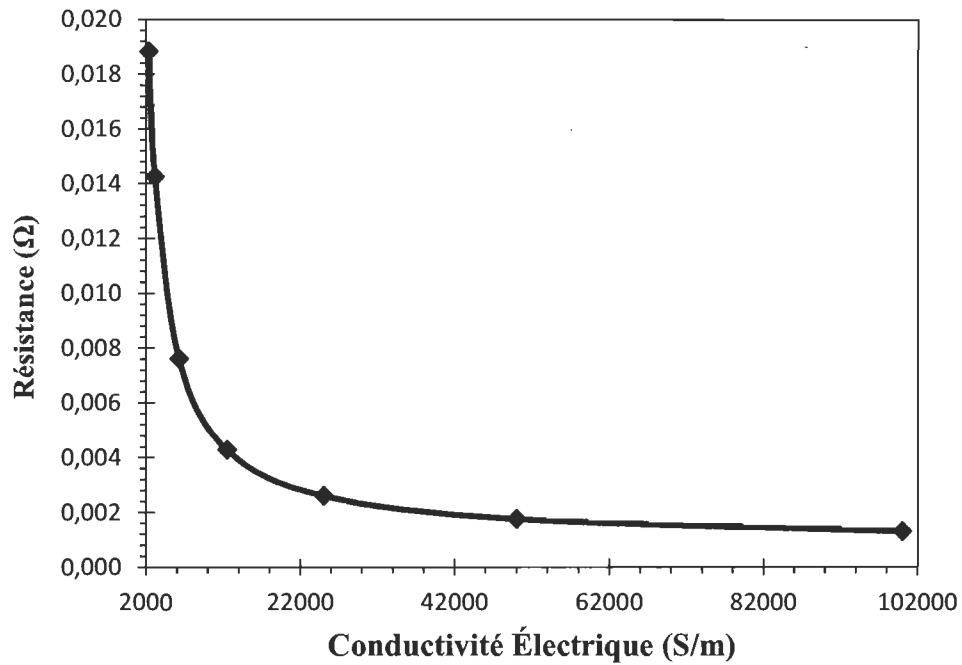


Figure 4-7 La variation de la résistance selon la conductivité électrique

Grâce à la simulation, la densité de courant qui passe à travers les électrodes peut être enfin découverte. Connaissant le diamètre des électrodes nous pouvons calculer la résistance de l'hydrure métallique à l'aide de la formule suivante :

$$R = \frac{V}{J * 2\pi * a} \quad (4-5)$$

La notation de cette équation se lit comme suit : le R représente la valeur de la résistance trouvée par Comsol, le V, la tension introduite aux bornes des électrodes en Volt (ici c'est 1V), le J, la densité de courant retrouvé en A/m² et le a, le rayon des électrodes utilisés en mètre.

Le tableau 4-3 informe sur la valeur résistive retrouvée pour les deux états de charge (chargé et vide).

Tableau 4-3		Résultats simulés par le simulateur d'éléments finis	
État d'H ₂	Paramètres	Unité	Valeur
Chargé	Résistance	Ω	0,018530
Vide	Résistance	Ω	0,001307

Ayant remarqué l'évolution de la résistance et dans le but de se rapprocher de la situation réelle il a fallu considérer certaines valeurs parasites, telles que le contact avec les câbles et les électrodes ainsi que le contact entre ces dernières et l'hydru de lanthane. Ces parasites ont une valeur résistive de 0.1905 ohm, cette valeur est additionnée aux valeurs du graphique précédent. Ce qui amène un nouveau résultat, illustré à la figure 4-8, qui se rapproche le plus de la situation réelle. Le tableau suivant démontre aussi que le résultat obtenu en simulation est très proche des résultats obtenus expérimentalement (voir le tableau 4-4).

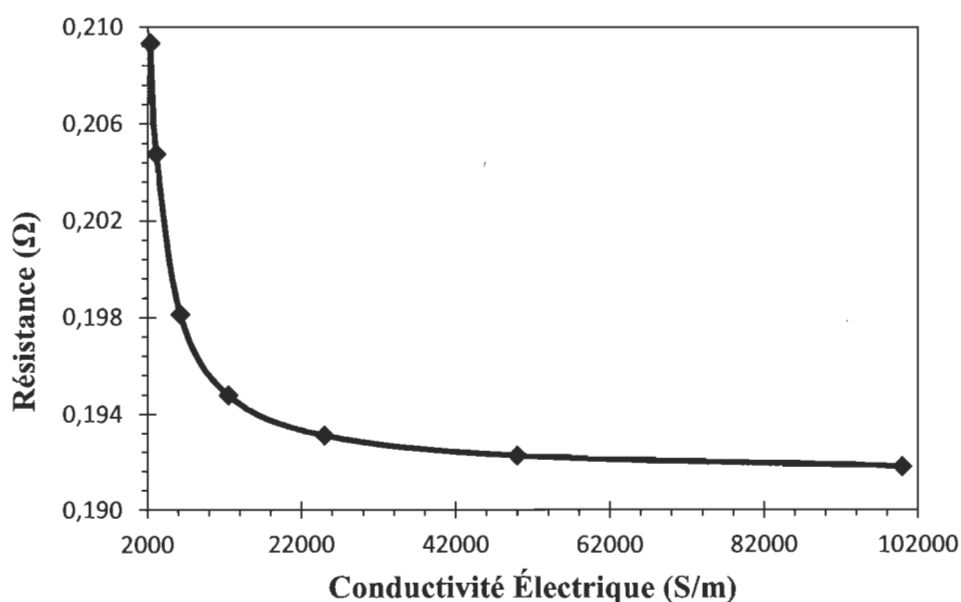


Figure 4-8 La variation de la résistance incluant les effets parasites

Tableau 4-4 Comparaison entre les valeurs simulées et expérimentales

H ₂ State	Paramètres	Unité	Valeur
Chargé	Résistance simulé avec corrections	Ω	0,192
	résistance mesuré	Ω	0,194
Vide	Résistance simulé avec corrections	Ω	0,209
	résistance mesuré	Ω	0,216

Ce qui démontre que nous sommes arrivés à développer un modèle d'éléments finis qui se rapproche grandement à la réalité observée en laboratoire. L'écart entre les deux valeurs se retrouve à 1,04 % d'erreur, ce qui est très peu. À partir de ce point, nous serons en mesure de simuler le comportement du lanthane nickel 5 pour connaître sa concentration d'hydrogène selon sa résistance électrique. À partir de ce moment, nous avons pu mathématiser notre relation entre la résistance et la concentration d'hydrogène dans un réservoir rempli d'hydruure métallique.

4.3 Une relation mathématique

Les résultats de la simulation et de la pratique ont conduits vers une représentation mathématique. Cette relation dépend de la concentration d'hydrogène selon la conductivité électrique du LaNi₅. Nous avons fait correspondre la concentration d'hydrogène, celle obtenu durant nos essais, à la conductivité électrique. À partir de cette relation nous avons élaboré une fonction mathématique. (voir la figure 4-9)

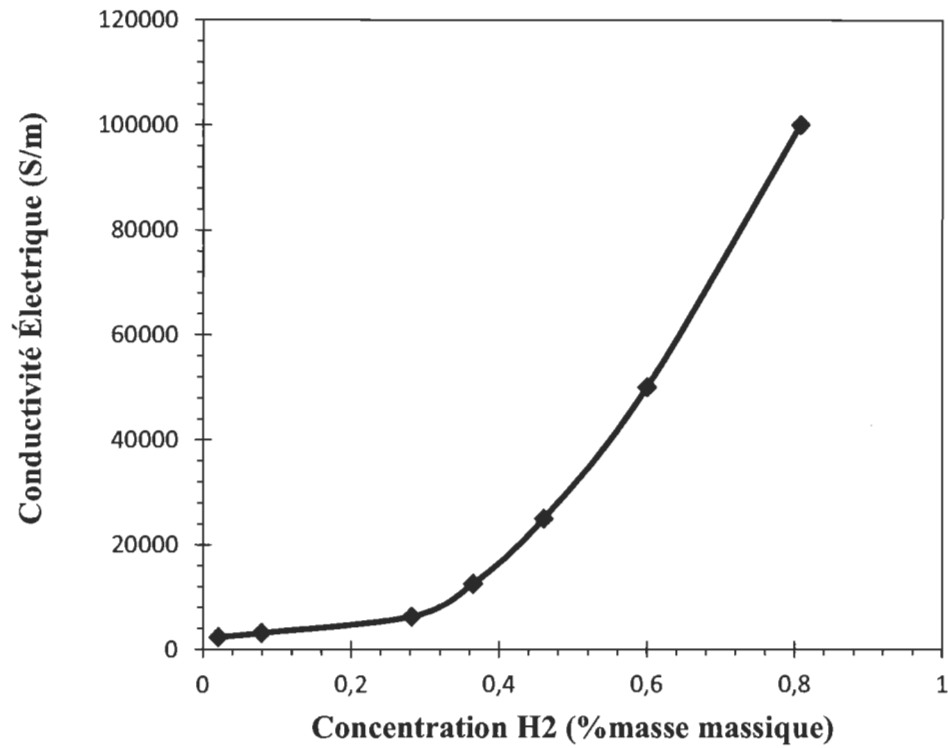


Figure 4-9 La variation de la conductivité électrique selon la concentration d'hydrogène

Cette relation est définie par une fonction polynomiale d'ordre 4 (l'équation 4-6).

$$\sigma_{\text{LaNi5}} = -429.2c^4 + 714.3c^3 - 165c^2 + 14.5c + 2.3 \quad (4-6)$$

La notation de cette équation se lit comme suit : le c représente la concentration d'hydrogène son unité est: % masse massique et σ_{LaNi5} est la conductivité électrique dont l'unité est: kS/m. Le prochain tableau porte sur la valeur résistive découverte lors de la simulation à l'aide de notre équation mathématique. Le tableau 4-5 démontre que l'erreur relative obtenu entre la théorie et la pratique n'excède pas 3%. C'est un taux d'erreur acceptable pour nous, car les pièces qui serviront pour monter notre prototype ont un taux d'erreur maximum de 5%.

Tableau 4-5 La comparaison entre les résultats calculés et ceux mesurés

Concentration d'hydrogène	Résistance (Ohms)		Erreur Relative (%)
	Calculé	Mesuré	
0.02	0.2093	0.2029	3.08
0.08	0.2048	0.2047	0.03
0.28	0.1981	0.1988	0.32
0.36	0.1948	0.1950	0.10
0.46	0.1931	0.1908	1.19
0.60	0.1923	0.1901	1.12
0.81	0.1918	0.1895	1.23

4.4 La Naissance d'un prototype

Le dispositif que nous voulons concevoir permettra d'indiquer l'état de charge du réservoir. Comme il a été possible de constater, depuis le début de cette recherche, cet état est relié à la résistance de l'hydrure métallique. Par mesure de sécurité le système doit utiliser de petites tensions, surtout qu'il est en contact direct avec de l'hydrogène. Le prototype a été construit en respectant le schéma bloc suivant : une alimentation de notre prototype de 120 V alternatif qui est transformée en 12V continu à l'aide d'un transformateur abaisseur, un bloc d'alimentation déjà conçu, puis nous avons retrouvé les tensions que nous désirons sur tous les dispositifs de notre circuit.

4.4.1 Construction du prototype

Il y a deux étapes à la construction du prototype : la conception d'un circuit électrique et la fabrication du circuit imprimé. Commençons par regarder le schéma bloc du système à l'aide de la figure 4-10. Dans les sous-chapitres qui suivront nous observerons le circuit électrique plus précisément. Nous terminerons par la fabrication du circuit imprimé.

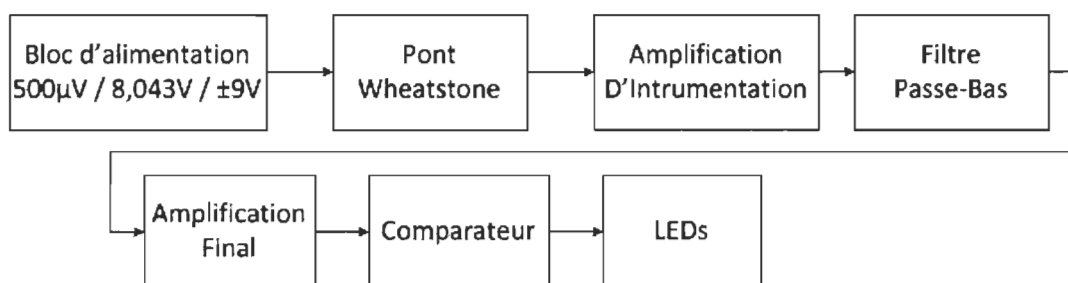


Figure 4-10 Schéma bloc du prototype

4.4.1.1 L'Alimentation

En premier lieu, l'alimentation provient d'un transformateur alternatif en tension continue de 12V, à partir de celle-ci nous fabriquons les alimentations nécessaires au bon fonctionnement de chacune des parties du montage. L'alimentation du pont de Wheatstone a une valeur de 500 μV qui est basée sur un régulateur de tension (LM317k) auquel nous avons ajouté les deux condensateurs de filtrage tel que conseillé par le fabricant sur sa fiche technique (voir figure 4-11). La source de tension appliquée est de 500 μV pour assurer le bon fonctionnement avec l'hydrogène afin que le tout reste sécuritaire.

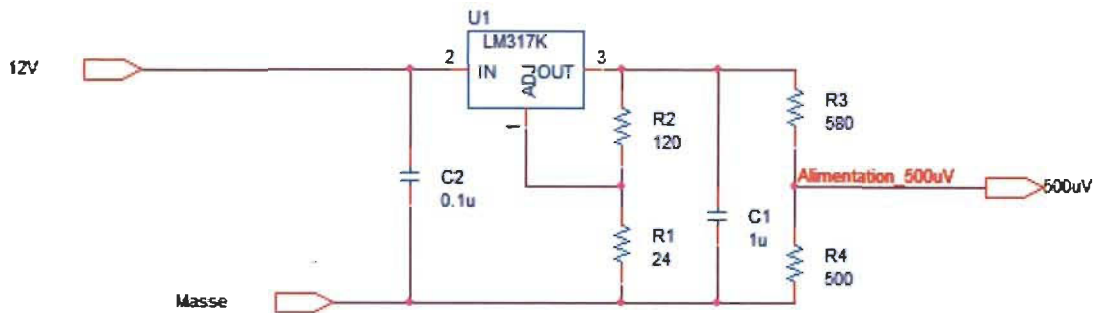


Figure 4-11 L'alimentation du pont de Wheatstone

Tous les autres montages ont besoin d'une source positive et négative comme alimentation. Ces charges doivent avoir une tension stable et fixe une par rapport à l'autre et la valeur de celles-ci soit de 9 et -9 V. Le courant 9 V provient d'un autre régulateur LM317k tel qu'énoncé, nous y avons aussi inséré deux condensateurs de filtrage. L'inverseur de tension NJU7662M produit une tension négative de -9 V, il est à noter que l'inverseur de tension nécessite aussi des condensateurs de filtrage (voir figure 4-12).

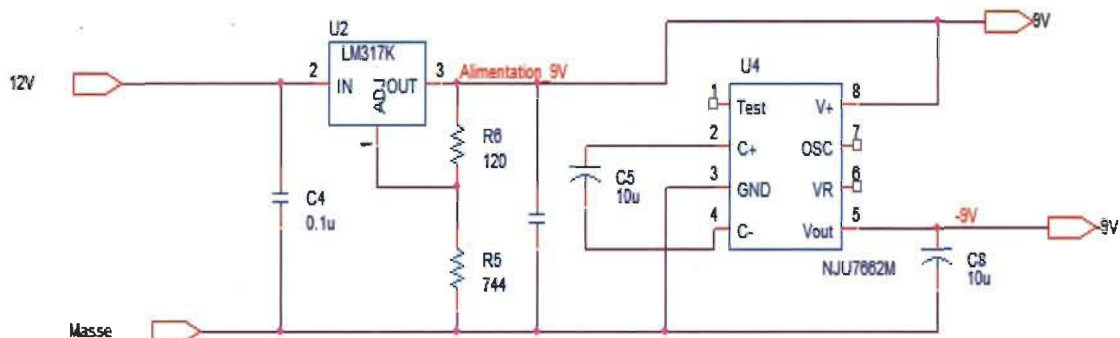


Figure 4-12 L'alimentation 9V et -9V

La dernière partie du bloc d'alimentation est l'alimentation primaire pour les comparateurs de tension. Tout au long des prochains chapitres, nous regarderons pourquoi nous avons 8,043 V comme tension de comparaison pour le premier des quatre comparateurs (voir figure 4-13).

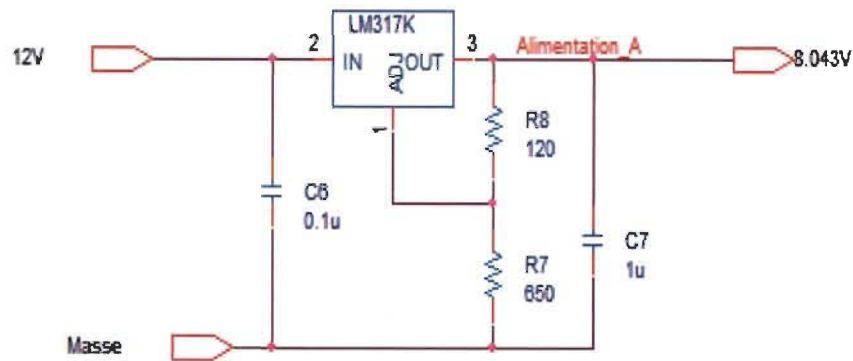


Figure 4-13 L'alimentation du premier comparateur

4.4.1.2 Pont de Wheatstone

Le pont de Wheatstone sert à mesurer avec une grande précision la valeur d'une résistance peu importe la variation de la température. Lorsque le pont est balancé, il est important d'avoir une différence de tension nulle entre les points D et B, sinon la valeur de résistance changera par rapport au débalancement du pont. (Voir la Figure 4-14)

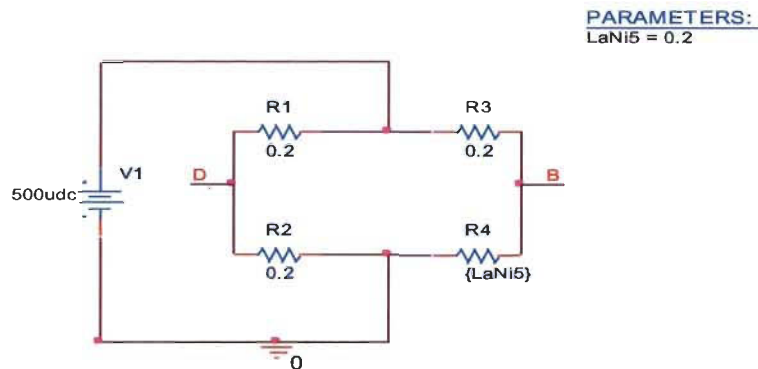


Figure 4-14 Pont de Wheatstone proposé et réalisé sous PSPICE

Les informations suivantes sont importantes pour la construction du prototype, cette partie dicte la façon dont les autres blocs seront conçus et quelles sont les tensions finales que nous voulons comparer. Nous considérons que la résistance de référence est la valeur résistive du réservoir de LaNi_5 à son état vide, soit à $0,2\Omega$. Afin de connaître la valeur résistive de l'hydruve métallique en présence ou non d'hydrogène on peut utiliser l'équation 4-7 [31].

$$R_{LaNi5} = \frac{-R_3((R_1+R_2)*V_{DB}-R_2*E)}{(R_1+R_2)*V_{DB}-R_1*E} \quad (4-7)$$

Pour la construction primaire, nous avons pu faire une simulation de du circuit. Le résultat obtenu en simulation en utilisant le logiciel Allegro Design CIS de la famille des logiciels de Cadence est illustré à la figure 4-15. Durant cette simulation nous avons fait varier la résistance R_{LaNi5} entre $0,1\Omega$ et $0,2\Omega$.

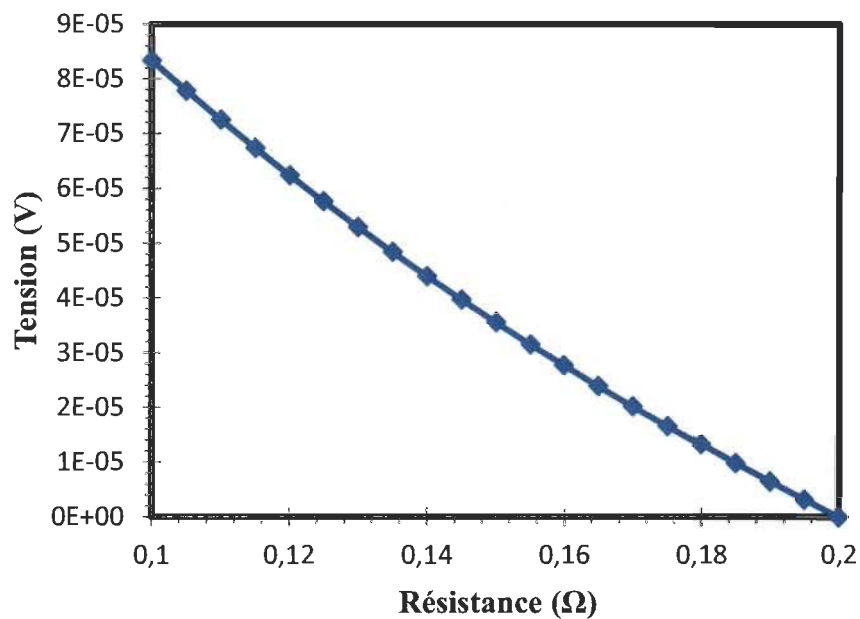


Figure 4-15 Tension de sortie du Pont Wheatstone

Maintenant, il faut tenir compte que la résistance R_{LaNi5} varie entre $0,192$ à $0,2$ en moyenne soit du plein vers le vide. Ce qui implique que les tensions de sortie varieront entre $251,7 \mu V$ à $238,4 \mu V$ au point B et que le point D est fixe à $251,7 \mu V$.

4.4.1.3 Amplificateur Instrumentation

Un amplificateur d'instrumentation est composé d'amplificateur différentiel optimisé pour des performances accrues en tension continue. Deux très grands avantages de ce montage sont le taux

de rejections en mode commun très élevé et l'effet des courants de polarisation annulé. L'amplificateur d'instrumentation qui a été utilisé pour ce montage est l'AD623, dont l'alimentation est de $\pm 9\text{ V}$. Le gain de ce montage est dicté par la résistance R14 selon l'équation décrite dans le document relié à cette composante [32] (Voir l'équation 4-8).

$$V_o = \left(\frac{100k\Omega}{R_G} + 1 \right) V_c \quad (4-8)$$

Les symboles utilisés sont : le V_o pour la tension de sortie, le R_G pour la résistance sur la boucle de rétroaction de la composante et finalement, le V_c est la tension d'entrée sur l'amplificateur.

Le résultat pour la tension de sortie varie entre 2,878m V à 16,12m V de façon très linéaire lorsque cet amplificateur est inséré à la sortie du pont de Wheatstone (voir la figure 4-16 pour le montage de cet amplificateur)

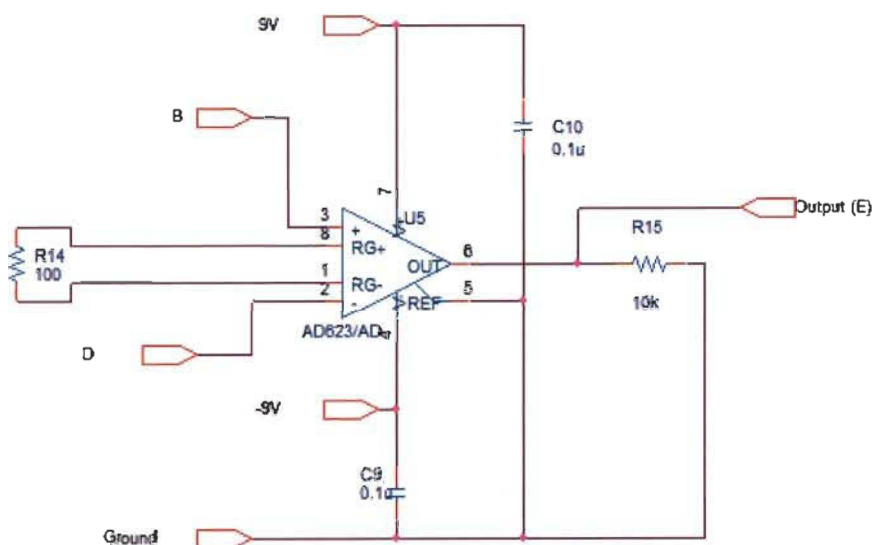


Figure 4-16 L'amplificateur d'instrumentation

4.4.1.4 Amplification et filtration de 0,6Hz

À la sortie de l'amplificateur d'instrumentation, nous avons agrandi l'écart de tension entre l'état déchargé, et chargé, de l'échantillon de l'hydruire métallique. En premier lieu, nous avons inséré un amplificateur, LM348, pour isoler la sortie de l'amplificateur d'instrumentation au filtre et un troisième amplificateur pour isoler la sortie du filtre au reste du circuit. (Remarque : l'alimentation de ces trois amplificateurs est de ± 9 V) Puis, nous avons inséré un filtre actif de premier ordre de 0,6 Hz, un filtre passe-bas. Ce filtre aide à ralentir la cadence de prise de tension par seconde. Afin de concevoir notre filtre actif avec cette fréquence de coupure, nous avons fixé la résistance du filtre à 100 k Ω (la résistance R16 de notre montage) à l'aide de l'équation mathématique 4-9 nous avons pu trouver la valeur de la capacité à introduire dans notre montage, la valeur trouvée a été de 2,7 μ F. De plus, nous avons voulu augmenter les tensions en jeu, pour cette raison nous avons inséré un gain de 101 sur le filtre actif (voir l'équation 4-10 permet de calculer ce gain [33]) La figure 4-17 illustre le design ce filtre encastré entre deux étages d'isolation d'impédance.

$$F = \frac{1}{2\pi RC} \quad (4-9)$$

Les symboles utilisés sont : le F pour la fréquence de coupure recherchée, le R pour la résistance du filtre actif et le C pour la capacitance du filtre.

$$A_v = \left(\frac{R_2}{R_1} + 1\right) \quad (4-10)$$

Les symboles utilisés sont : l' A_v représente le gain désiré, le R2 (R16 dans notre cas), la résistance du filtre actif et finalement le R1 (R17 dans notre cas), la résistance qui permettra d'avoir le gain recherché.

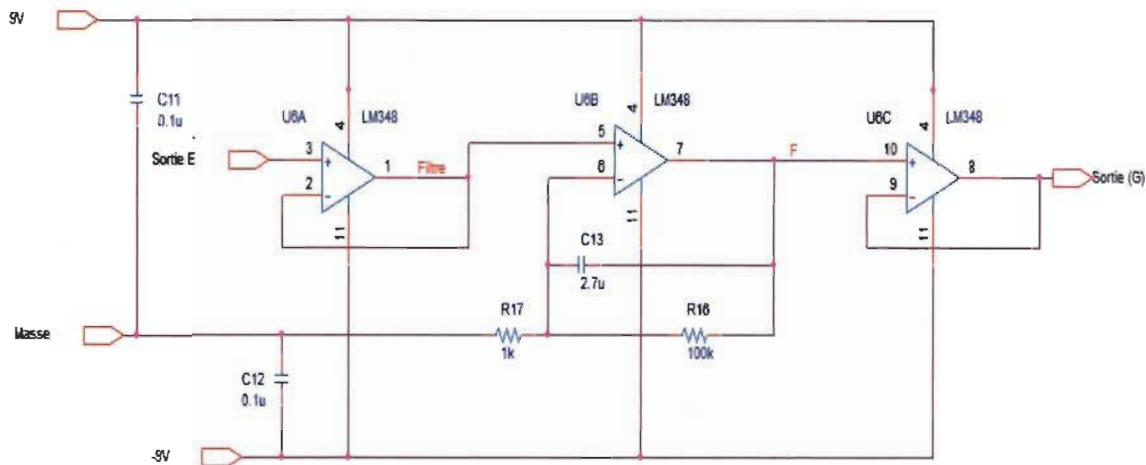


Figure 4-17 Filtre 0,6Hz

À la sortie du montage du filtre nous avons mis un deuxième étage d'amplification, dans le but d'isoler l'impédance du filtre du reste des autres blocs suivant. Le résultat de ce montage dictera la dernière partie qui consiste en une série de comparateurs qui seront par la suite reliés à des DEL, afin d'indiquer le niveau d'hydrogène. Nous avons une tension qui varie entre -6,53 V à -7,45 V. Les comparateurs seront plus expliqués plus en détail au prochain sous-chapitre. (Voir la figure 4-18 de l'amplification du signal de sortie du filtre par un facteur de 4 qui est obtenu par l'équation mathématique 4-11 [34])

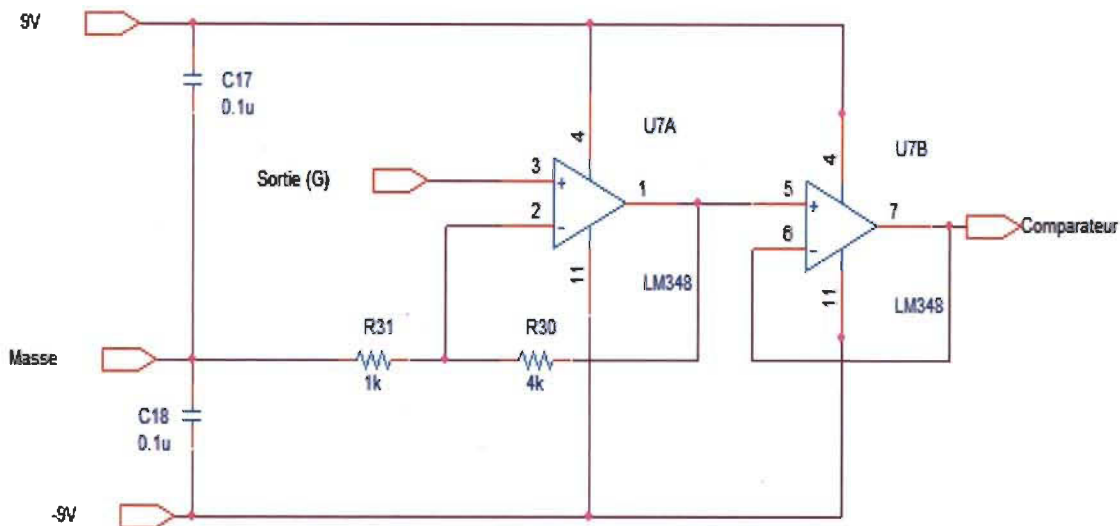


Figure 4-18 Amplification

$$A_v = \frac{R_{30}}{R_{31}} \quad (4-11)$$

4.4.1.5 Comparateur

Un comparateur a une tension de référence connectée à l'entrée négative (voir figure 4-19). Si la tension qui se retrouve sur l'entrée positive de l'amplificateur est inférieure, sa tension de sortie sera saturée négativement et inversement si la tension est supérieure à la tension de référence [34]. Les tensions de références pour les trois comparateurs sont de 8,043 V, 7,4 V 6,5 V et 5,9 V respectivement. Les tensions nécessaires au bon fonctionnement de l'amplificateur, ainsi que les tensions de référence, proviennent d'un diviseur de tension. Le diviseur de tension a été conçu en appliquant une tension de 8,043 V. Nous avons calculé les valeurs des résistances dont nous aurons besoin soit : 402 Ω , 604 Ω , 499 Ω et 4,12k Ω pour ce circuit. En qui a trait aux diodes électroluminescentes, nous avons dû insérer des alimentations de rappel, communément appelées « pull up », avec une tension de 9 V. Le but était d'avoir une tension d'au moins 2 V au DEL et un

courant de 10 mA. Il est nécessaire que la résistance totale soit de $(9\text{ V} - 2\text{ V}) \cdot 10\text{ mA} = 700\text{ Ohms}$. Si la résistance de base est de 500 Ohms, la résistance en série avec une diode électroluminescence sera de $200\text{ }\Omega$.

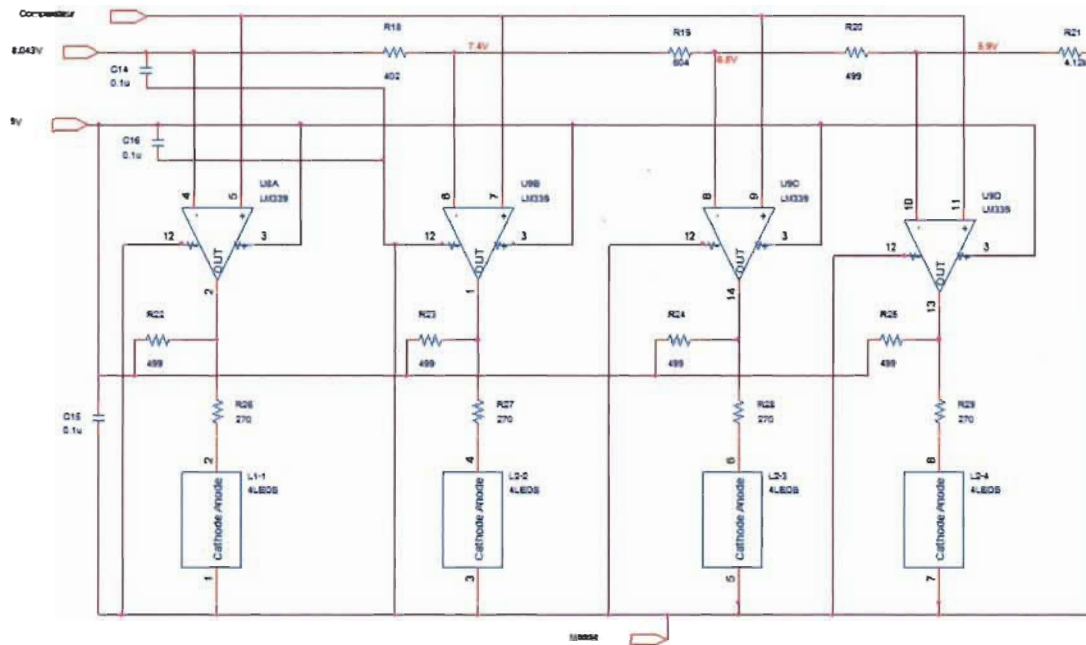


Figure 4-19 Comparateur et DEL Circuit imprimé

Un circuit imprimé est généralement composé d'un substrat sur lequel sont dessinées les lignes conductrices ainsi que les emplacements pour les composants nécessaires à la conception de notre système et ces composants seront par la suite déposées sur ces emplacements. Nous avons utilisé comme substrat une plaque de cuivre: le FR406 standard avec une épaisseur de 3,2 mm de grade 3 et composé de revêtement de cuivre de 1 oz. Nous avons appliqué des plans de masque sur le circuit imprimé soit un plan de masque sur le dessous pour la masse et sur le dessus de nous en avons inséré deux soit : pour le 9V et l'autre est pour le -9V. Par la suite, nous avons dessiné chacune des pièces utilisées sur le montage grâce au logiciel Layout Plus. Orcad, un outil de Cadence, permet de faire un lien direct avec le logiciel ce qui nous a permis de faire les plans de chaque étage de notre circuit. Une fois les liens entre chaque pièce et chaque dessin de pièce rattachés à la bonne

composante, nous avons pu obtenir le circuit imprimé illustré à la Figure 4-20 et 4-21 (pour bien voir ce dernier, nous avons retiré les plans de masque).

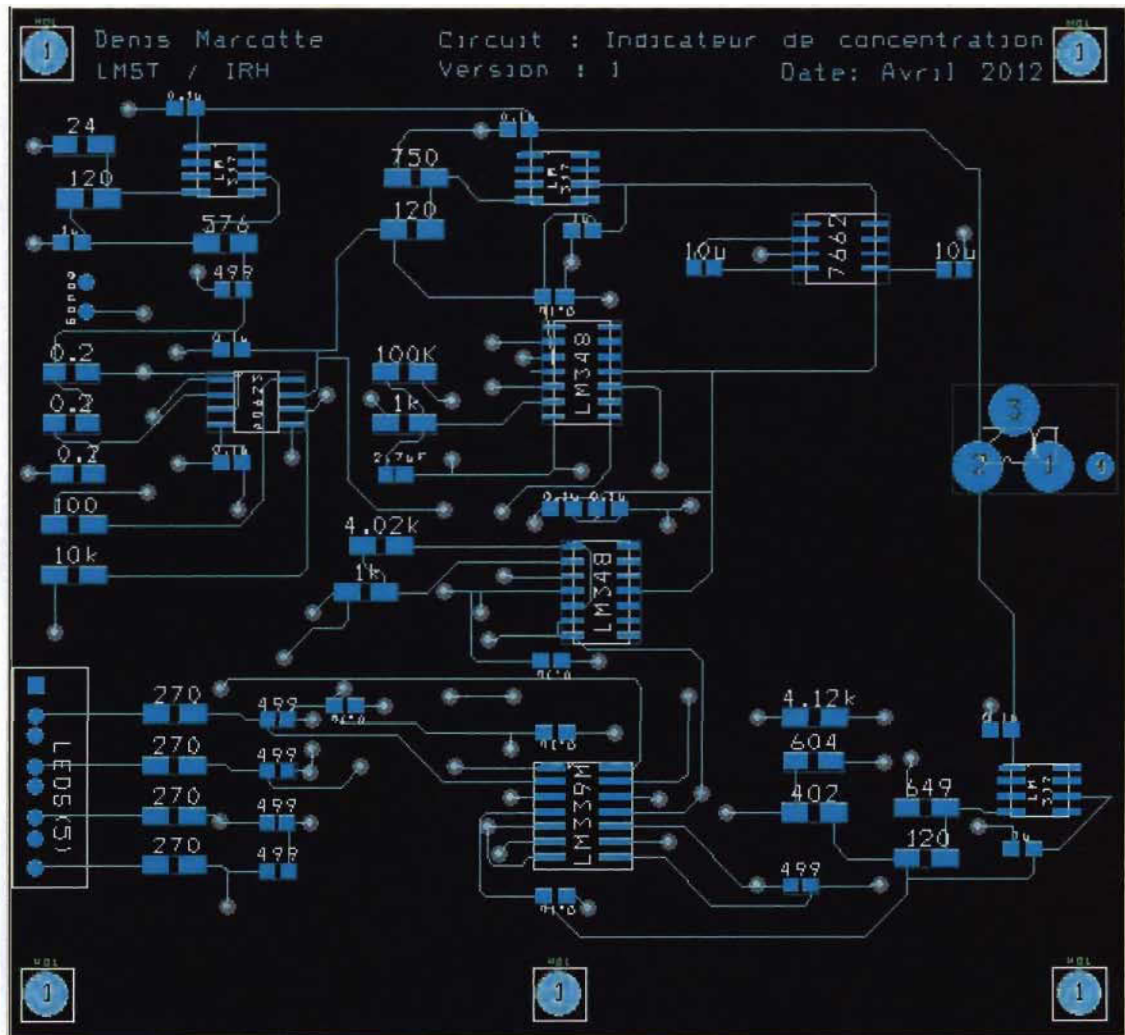


Figure 4-20 Dessin du circuit imprimé

5 Conclusion

Rappelons l'objectif du présent projet de recherche : la conception d'un système de mesure de concentration d'hydrogène dans un cylindre rempli d'hydrure métallique. La concentration devait être mesurée à l'aide de microsonde, car il y avait très peu d'espace dans un réservoir de 50ml d'hydrure métallique.

Pour débiter, nous avons construit nos sondes et leur support. Le diamètre des sondes de 0,5mm correspond à des fils de grosseur AWG 24. Elles sont insérées dans le réservoir à travers une tige de plastique directement reliées à notre plateforme de test, conçue à l'aide de LabVIEW. Cette dernière indique la valeur résistive qui se trouve entre les deux sondes à l'intérieur de l'hydrure métallique. L'autre extrémité raccordée à une plateforme appelée PCT permettra de recevoir ou de retirer l'hydrogène de l'hydrure métallique.

À l'aide des sondes, nous sommes parvenus à reproduire les courbes d'absorption et de désorption telles qu'illustrées dans plusieurs recherches sur le Lanthane Nickels; soit les phases α , $\alpha + \beta$ et β qui sont les phases du début de l'absorption du LaNi_5 , l'absorption et la phase maximale du LaNi_5 respectivement. De celle-ci, nous avons pu observer l'évolution de la résistance de ce matériau dans chacune de ces phases pour confirmer que la résistance baisse lors de l'absorption et revient à son maximum lors de la désorption.

Par la suite, nous avons refait l'expérience en simulation à l'aide de Comsol, un logiciel d'éléments finis. Connaissant les caractéristiques des sondes, nous avons pu recréer notre expérience et obtenir une fois de plus les résultats expérimentaux précédents. Ce qui a démontré que la lecture indiquait une résistance locale dans notre échantillon. Nous avons émis l'hypothèse que le LaNi_5 est homogène lors de son absorption d'hydrogène ainsi que lors de sa désorption. Ces

résultats ont été publiés lors de la conférence IARIA 2011 à Nice en France. (Voir l'article : « *Embedded Sensor for Solid-State Hydrogen Storage Devices* » en annexe)

Afin de continuer, nous avons refait les courbes de désorption et d'absorption selon la concentration d'hydrogène dans le volume au lieu d'en fonction du temps. Les résultats obtenus sur le PCT ont été corrigés par un facteur de correction de 0,000412074 par rapport au pourcentage d'hydrogène total recueilli dans notre échantillon, tel qu'expliqué précédemment. À partir de ces résultats, nous avons refait notre simulation et nous en avons ressorti une fonction mathématique pour décrire la résistance selon la concentration d'hydrogène dans le Lanthane Nickel₅. La fonction mathématique est la suivante :

$$\sigma_{LaNi5} = -429.2c^4 + 714.3c^3 - 165c^2 + 14.5c + 2.3.$$

Nous avons poursuivi en regardant le facteur de répétition sur une période de quelque mois et nous nous sommes aperçus que la tendance reste la même sur plusieurs mois. Grâce à ces trois derniers résultats nous avons pu rédiger un second article, cette fois-ci, dans le cadre de la conférence IEEE Sensors 2011 à Limerick en Irlande, qui paru sous le nom : « *Accurate Sensor for LaNi₅ Hydrogen Storage Devices* », (voir en annexe)

Pour terminer, au cours de ma maîtrise j'ai commencé à développer un prototype pour connaître la concentration d'hydrogène dans un réservoir rempli de LaNi₅. Le circuit a été pensé et construit à l'aide des logiciels suivant : Orcad et Layout de Cadence, ces logiciels servent à produire, respectivement, les schémas électriques nécessaires à notre circuit et le logiciel Layout Plus est là pour concevoir le circuit imprimé de notre montage. Nous avons remarqué, une fois la conception réalisée, qu'il existait certains petits problèmes qui nous ont empêchés de faire la phase finale soit de connecter le circuit sur l'hydruire métallique. Il nécessiterait de mettre un pont de Wheatstone

ajustable. Ceci permettrait d'être plus centré sur la résistance que nous voulons connaître pour connaître la concentration d'hydrogène dans le réservoir.

6 Bibliographie

- [1] L. Tomory, "Let it Burn: Distinguishing Inflammable Airs 1766-1790," *Ambix*, vol. 56, pp. 253-272, Nov 2009.
- [2] R. Griessen, "Science and Technologie of hydrogen in metal," ed. Amsterdam, 2009.
- [3] P. f. a. t. t. t. hydrogen. *The history of hydrogen*. Available: <http://www.hpath.org/resources/Factsheet-History.pdf>
- [4] M. G. Kim, "'Public' science: Hydrogen balloons and Lavoisier's decomposition of water," *Annals of Science*, vol. 63, pp. 291-318, Jul 2006.
- [5] A. A. Mills, "Early voltaic batteries: An evaluation in modern units and application to the work of Davy and Faraday," *Annals of Science*, vol. 60, pp. 373-398, Oct 2003.
- [6] R. Kothari, *et al.*, "Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods," *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, vol. 12, pp. 553-563, Feb 2008.
- [7] K. Agbossou, *et al.*, "Optimal hydrogen production in a stand-alone renewable energy system," in *Conference Record of the 2005 IEEE Industry Applications Conference, Vols 1-4*, ed New York: Ieee, 2005, pp. 2932-2936.
- [8] G. d. États-Unis, "NATIONAL HYDROGEN ENERGY ROADMAP," Energy, Ed., ed, 2002.
- [9] G. d. États-Unis, "Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan: Planned Program Activities for 2005-2015," Energy, Ed., ed, 2009.
- [10] I. P. Jain, "Hydrogen the fuel for 21st century," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 7368-7378, Sep 2009.
- [11] D. Minami, *et al.*, "Structural optimization of arranged carbon nanotubes for hydrogen storage by grand canonical Monte Carlo simulation," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 12398-12404, 2010.
- [12] B. Sakintuna, *et al.*, "Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 1121-1140, Jun 2007.
- [13] H. Bai and W. S. W. Ho, "Recent developments in fuel-processing and proton-exchange membranes for fuel cells," *Polymer International*, vol. 60, pp. 26-41, Jan 2011.
- [14] U. D. o. Energy, "hydrogen from coal program research, development, and demonstration plan for the period 2009 through 2016," D. o. Energy, Ed., ed, 2009.
- [15] N. A. Owen, *et al.*, "The status of conventional world oil reserves-Hype or cause for concern?," *Energy Policy*, vol. 38, pp. 4743-4749, Aug 2010.
- [16] F. C. 2000. (2011). *Fuel Cell Buses*. Available: <http://www.fuelcells.org/info/charts/buses.pdf>

- [17] L. Boon-Brett, *et al.*, "Identifying performance gaps in hydrogen safety sensor technology for automotive and stationary applications," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 373-384, Jan 2010.
- [18] X. D. Qu, "MOS capacitor sensor array for hydrogen gas measurement," Master of applied science Engineering Science, The School of Engineering Science, Simon Fraser University, Vancouver, 2005.
- [19] J. P. Uyemura, *Fundamentals of MOS Digital Integrated Circuits*: Addison-Wesley 1988.
- [20] T. Di Gilio, "Etude de la fiabilité porteurs chauds et des performances des technologies CMOS 0.13 μ m - 2nm," Ecole doctorale : Physique, Modélisation et Sciences pour l'Ingénieur, Laboratoire de Matériaux ET Micro-électronique L'université de Provence, Provence, 2006.
- [21] P. Liu, *et al.*, "Stable Pd/V2O5 optical H-2 sensor," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 149, pp. H76-H80, Mar 2002.
- [22] L. Boon-Brett, *et al.*, "Reliability of commercially available hydrogen sensors for detection of hydrogen at critical concentrations: Part I - Testing facility and methodologies," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 7648-7657, Dec 2008.
- [23] I. Kerroum, *et al.*, "Survey of commercial sensors and emerging miniaturized technologies for safety applications in hydrogen vehicles," in *Sensors Applications Symposium (SAS), 2012 IEEE*, 2012, pp. 1-6.
- [24] F. Ishikawa, *et al.*, "Relationships between the electrical resistivity and the metal hydride phases," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 231, pp. 182-187, Dec 1995.
- [25] Y. Shen, *et al.*, "Hydrogen sensors made of undoped and Pt-doped SnO2 nanowires," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 488, pp. L21-L25, Nov 2009.
- [26] A. Vashistha, *et al.*, "Hydrogen absorption mechanism in obliquely deposited MmNi(4.5)Al(0.5) thin film," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 404-407, Jan 2008.
- [27] G. Srinivas, *et al.*, "Temperature and concentration dependent electrical resistivity of Ho1-xTixCo2-hydrogen system," *Solid State Sciences*, vol. 9, pp. 973-979, 2007.
- [28] B. Tsuchiya, *et al.*, "Thermal diffusivity and electrical resistivity of zirconium hydride," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 330-332, pp. 357-360, 2002.
- [29] H. Michael, "Electrical Conductivity and Resistivity," in *Electrical Measurement, Signal Processing, and Displays*, ed: CRC Press, 2003, pp. 7-1-7-14.
- [30] H. Czichos, *et al.*, *Springer Handbook of Materials Measurement Methods*: Springer, 2006.
- [31] J. Baurand, Ed., *Mesure électriques (continu et basse fréquence)* (Tome 1: unités électrique appareil de mesure pont de Wheatstone. 1961.,
- [32] A. Devices, "AD623 Single-Supply, Rail-to-Rail, Low Cost Instrumentation Amplifier Data Sheet (Rev. D)," A. D. Inc., Ed., ed, 2008.
- [33] A. P. Malvino and D. J. Bates, Eds., 2008, *Principes d'électronique, cours et exercices corrigés* 2008
- [34] T. L. Floyd, Ed., *Fondements d'électronique*. Raynald Goulet, 1999.

7 Annexe A – Publication À La Conférence IARIA 2011

Embedded Sensor for Solid-State Hydrogen Storage Devices

Denis Marcotte and Frédéric Domingue

Institut de recherche sur l'hydrogène
Université du Québec à Trois-Rivières
Trois-Rivières, Canada

E-mail: denis.marcotte@uqtr.ca, frederic.domingue@uqtr.ca

Abstract— In this paper, we present two potential sensors used to monitor the state of charge of a solid-state hydrogen storage device. The embedded sensors are based on the variation of the electrical properties of the storage material related to the hydrogen content. Specifically, the proposed sensors are based on variation of the resistivity and the magnetic properties. We present the preliminary results. The measured results confirm the possibility to determine the state of charge of the LaNi₅ hydrogen storage devices using the variation of the resistivity while the study of the magnetic properties is under progress.

Keywords: *Embedded sensor; hydrogen monitoring; metal hydride; solid-state hydrogen storage device*

I. INTRODUCTION

The continuously growing demand in energy motivated the development of renewable energy sources. An interesting solution is hydrogen, an excellent energy carrier. Its use reduces pollution that traditional fuels emit [1]. There are several products on the market using this energy vector such as cars, buses, power generators, electronic devices and appliances. The hydrogen storage devices are clearly one of the important components in the portable hydrogen energy systems. The hydrogen can be stored in various forms such as pressurized gas, cryogenic liquid, solid fuel as chemical or metal hydride compounds. Metal hydrides provide safety advantages over high pressure, compressed storage or low temperature, cryogenic storage, as the hydrogen is stored in a solid metal matrix at a low pressure with a slow release rate. These metal hydrides are promising mediums for portable hydrogen-powered generators. However, an important challenge with the metal hydride storage devices concerns the hydrogen metering techniques. The current approach consists in estimating the remaining hydrogen in the storage device based on electrical energy consumption. This solution is not precise and needs to be replaced by a specific sensor. The commercial products need low cost

and compact sensors embedded into the metal hydride devices for the hydrogen metering.

This paper presents two approaches for the development of sensors embedded in the solid-state hydrogen storage devices to evaluate the state of charge. In this work, the storage material is the lanthanum nickel hydride (LaNi₅). As opposed to the gaseous form, the pressure measurement cannot be used to determine the hydrogen content. Indeed, we propose to monitor the hydrogen content through the variation of the electrical properties of the storage material (LaNi₅). Specifically, the proposed sensors are based on variation of the resistivity and the magnetic properties. The theoretical approach and the preliminary results are presented.

II. THEORY

The metal hydrides have phases that are named the α phase, where the metal begins to absorb hydrogen, and the β phase, where the metal is returned to its absorption maximum. These phases change depending on the substance used. Fig. 1 illustrates the variation of the pressure during the hydrogen absorption and desorption. Clearly, the pressure remains constant even if the amount of hydrogen changes.

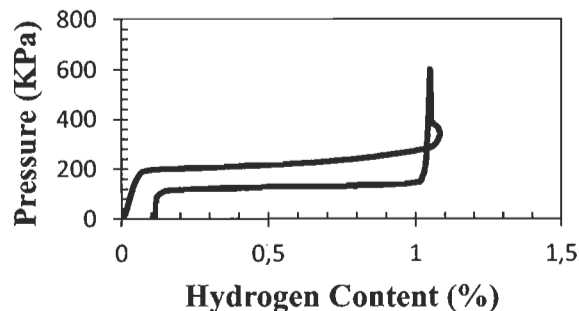


Figure 1. Typical PCT curve for LaNi₅.

Several studies have focused on the characterization of intermetallic compounds. The electrical resistivity for various hydride compounds, such as the MmTm_3 , the $\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ and the LaNi_5 , has been characterized [2-6]. The studies illustrate that the resistivity varies with hydrogen. Especially, the resistivity of the LaNi_5 decreases during the absorption of hydrogen. In other hand, the magnetic properties vary also with the hydrogen content. The susceptibility of the LaNi_5 is affected by the concentration of hydrogen absorbed by the compound, as discussed in several researches [7-9].

A. Proposed Sensing Principles

The recent technologies of micromachining make it possible to manufacture compact and low cost sensors suitable for embedment in the hydrogen storage device. The mass production of these technologies helps to reduce the estimated cost of the sensors and measuring circuits to less than a few dollars per unit. The variation of the electrical properties of the hydrogen storage material, in this case LaNi_5 , will affect the output of the sensor.

B. Resistivity

The resistance of the LaNi_5 changes with the concentration of hydrogen. The measurement device is based on two conductive electrodes in contact with the LaNi_5 . The state of charge is thus estimated by measuring the resistance between the electrodes.

C. Susceptibility

The susceptibility of the LaNi_5 changes with the concentration of hydrogen. The state of charge is estimated by measuring an inductance embedded in the LaNi_5 storage device. The susceptibility variation modifies the inductance value. Fig 2b presents both sensing approaches.

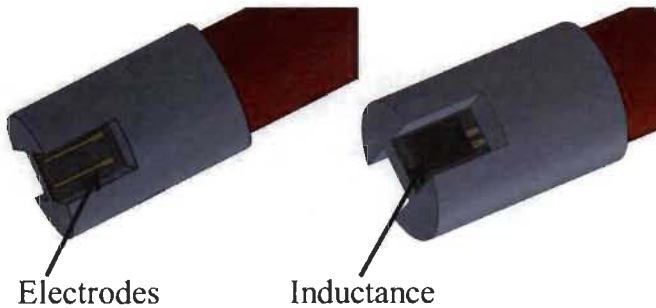


Figure 2. The proposed sensor device :
a) resistive sensor and b) inductive sensor.

III. SIMULATED RESULTS

The simulations, using a finite element simulator, were performed with the parameters and the data presented in Table I. While the LaNi_5 powder is presenting large grains, the parameters for the bulk material have been used. The

simulated model includes the variation of the electrical properties of the LaNi_5 according to the hydrogen content.

TABLE I
PARAMETERS USED FOR THE SIMULATIONS

H ₂ State	Parameter	Unit	Value
Charged	Resistivity [5]	$\mu\Omega\text{m}$	430
	Susceptibility [9]	m^3/Kg	$16,3 \times 10^{-9}$
Empty	Resistivity [5]	$\mu\Omega\text{m}$	10
	Susceptibility [9]	m^3/Kg	$57,8 \times 10^{-9}$

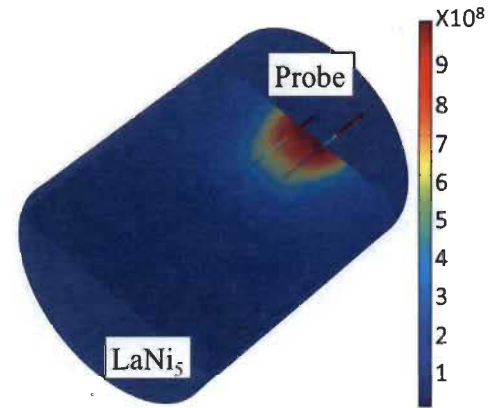


Figure 3. Simulated Current Density (A/m^2).

TABLE II
SIMULATED RESULTS USING A FINITE ELEMENT SIMULATOR

H ₂ State	Parameters	Unit	Value
Charged	Resistance	Ω	0,018530
Empty	Resistance	Ω	0,001307

The resistance variation is 1,72% between the charged and the empty states. However, Fig. 2 shows the current distribution in the material. While the electrodes' spacing is quite small compared to the LaNi_5 volume, the current distribution is present only in a local region. Additional characterization are required to determine if longer electrodes are needed.

IV. EXPERIMENTAL RESULTS

A. Proposed Test Bench

The PCT (Pressure, Composition and Temperature) test bench enables the absorption and desorption of hydrogen by controlling its pressure and temperature. We have set a

Labview platform that captures the data with external equipment. The test devices are: a multimeter, an LCR meter, an oscilloscope and a function generator. This allows monitoring in real time of the sensor and observes its evolution in relation to the change of hydrogen.

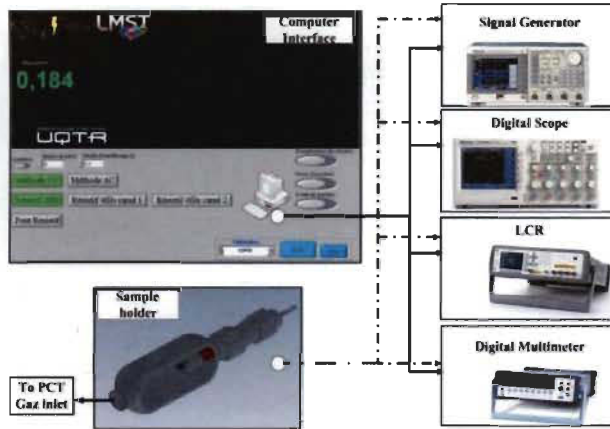


Figure 4. Automated Test Bench for Electrical Characterization during the absorption and desorption of hydrogen

B. Resistivity Measurement

The experiment was conducted on a sample of 254 grams of LaNi_5 , with a temperature controlled chamber of 23°C . The procedure of charging the metal hydride with hydrogen was to: first fill an adjacent tank, then monitor the hydrogen pressure of the reservoir and that of the sample, and when the storage tank was filled to capacity and we had a pressure of 2800kPa, close the valve of hydrogen and open the valve of the sample so that the metal hydride would charge. The changing value of the resistance was collected through an automated test bench. Here are the data stored.

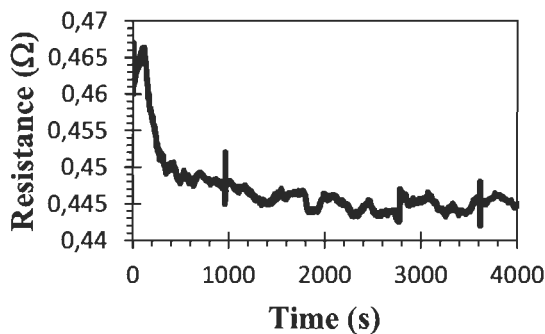


Figure 5. Variation of resistance during hydrogen absorption

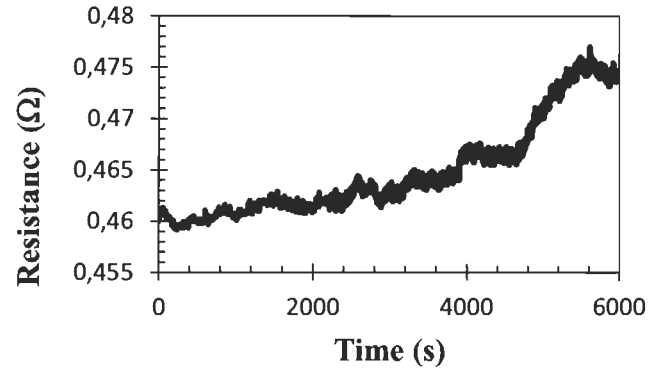


Figure 6. Variation of resistance during hydrogen desorption

The simulations illustrate a perfect contact between the block of metal and the electrodes. The resistance of the wire and the contact with the LaNi_5 must be taken into account. The measured resistance of the wire used in the test bench is 0.325Ω while the contact resistance is estimated at 0.125Ω . Table II presents the measured results and the simulated results including the correction for the wire and the contact.

TABLE III
COMPARISON BETWEEN EXPERIMENTAL
AND SIMULATED RESULTS

H ₂ State	Parameters	Unit	Value
Charged	Simulated Resistance with corrections	Ω	0,4513
	Measured Resistance	Ω	0,445
Empty	Simulated Resistance with corrections	Ω	0,4685
	Measured Resistance	Ω	0,464

Further experimentation is necessary to determine if the resistive sensors are suitable for this application. The effects of the temperature have to be investigated.

C. Developed Sample Holder

The sample-holder that contains the sensor was assembled by stereolithography. The fabrication was done at the University du Québec à Trois-Rivières. In our case, we used polymer to achieve the coveted results. The circuit was glued with epoxy. An electrical feedthrough allowed the connection of the embedded sensor to the automated test bench.

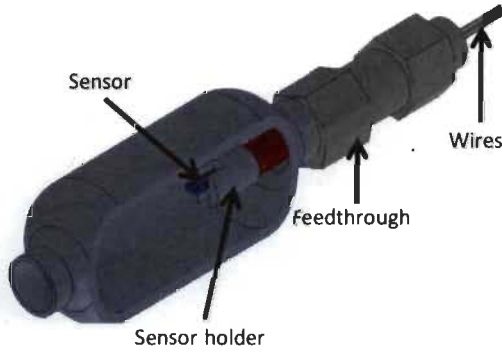


Figure 7. Developed Sample Holder Used in the Project

V. FUTURE WORK

A. Theory of Magnetic Properties

Alternatively, we begin to study another phenomenon, which will reveal the hydrogen content in the sample. The other feature is the variation of the magnetic powder which is influenced by the presence of hydrogen. What will be revealed is the concentration of the entire surface of the cylinder and not just of a specific place. Studies clearly show the variation in susceptibility of LaNi_5 by presence or absence of hydrogen [8, 9].

We will discuss this feature by using inductance directly in the sample. The inductance is not required to be in contact with the powder as opposed to resistivity. We calculate the inductance of the magnetic field in relation to the surface. This relationship has a direct effect on the value of the inductor, because it is the latter, which is multiplied by the number of turns of the coil and everything is divided by the current, see equation 1[10].

$$L = \frac{N/Bds}{I} \quad (1)$$

where L represents the inductance, N is the number of turns of the inductance, B is the magnetic field, ds is the variation of the surface and finally I is the effective current.

B. Developed Magnetic Sensor

We propose to fabricate the inductive sensor on an alumina substrate. The proposed inductive sensors will be fabricated using a three-mask process. First, a 40 nm layer of evaporated chromium and a 1 μm layer of gold are defined using a typical bi-layer lift-off technique. Next, a 30 nm TiW adhesion layer and a 0.7 μm PECVD silicon oxide layer is deposited and dry-etched in a reactive ion etching chamber in the second photolithography step. This oxide layer is used as the insulator between the inductance and the LaNi_5 . Finally, the bridge is formed using a 1.0 μm thick electroplated gold on a 100 nm Au seed layer. Fig. 8 shows the proposed inductive sensor.

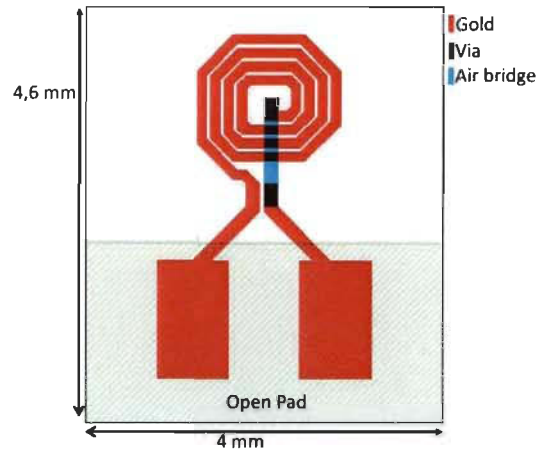


Figure 8. Inductance Sensor

VI. CONCLUSION

In this article, we presented the development of an embedded sensor in a solid-state hydrogen storage device. Two approaches are currently studied based on the variation of the electrical properties of the storage material. The resistive solution has been validated with experimental measurements. While the resistance decreases in the presence of hydrogen. Further experimentation is necessary to determine if the resistive sensors are adaptable to other metal hydride such as magnesium. On the other hand, the variation of the magnetic properties seems a good alternative. An inductive sensor is currently under development.

ACKNOWLEDGMENT

This research was supported by the NSERC Hydrogen Canada (H2CAN) Strategic Research Network. The authors also gratefully acknowledge PALCAN Energy Corporation for the financial contribution. The authors are thankful to Dr. Jacques Huot and his team for their support.

REFERENCES

- [1] U. D. of Energy, "hydrogen from coal program research, development, and demonstration plan for the period 2009 through 2016," D. o. Energy, Ed., ed, 2009.
- [2] A. L. Mohana Reddy, G. Srinivas and S. Ramaprabhu, "Hydriding and electrical resistivity properties of $\text{MmTM}_3\text{-hydrogen}$ ($\text{TM}=\text{Fe}$, Co and Ni) system," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 3356-3362, 2007.
- [3] I. P. Jain, Y. K. Vijay and M.I.S. Dakka, "Electrical resistance variations with content of hydrogen in bulk $\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 27, pp. 85-90, 2002.
- [4] A. Vashistha, P. Sharma, G. Agarwal and I.P. Jain, "Hydrogen absorption mechanism in obliquely deposited $\text{MmNi}_{(4.5)}\text{Al}_{(0.5)}$ thin film," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 404-407, Jan 2008.

- [5] F. Ishikawa, H. Tega, I. Yamamoto and M. Yamaguchi, "Relationships between the electrical resistivity and the metal hydride phases," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 231, pp. 182-187, Dec 1995.
- [6] G. Adachi, K. Niki and J. Shiokawa, "The effect of hydrogen absorption on the electrical resistivities of LaNi₅ and MnNi_{4.5}Mn_{0.5} films (Mm [triple bond; length as m-dash] misch metal)," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 88, pp. 213-216, 1982.
- [7] L. T. Tai, B. T. Hang, N. P. Thuy and T. D. Hien, "Magnetic properties of LaNi₅-based compounds," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 262, pp. 485-489, Jun 2003.
- [8] T. P. Blach and E. M. Gray, "Magnetic properties of the LaNi₅-H system," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 253, pp. 336-338, May 1997.
- [9] L. Schlapbach, "Magnetic-properties of LANi₅ and their variation with hydrogen absorption and desorption," *Journal of Physics F-Metal Physics*, vol. 10, pp. 2477-2490, 1980.
- [10] M. N. O. Sadiku, Ed., "Elements of electromagnetics," New York: Saunders college 1989, p.357

8 Annexe B – Publication À La Conférence Sensor IEEE 2011

Accurate Sensor for LaNi_5 Hydrogen Storage Devices

Denis Marcotte and Frédéric Domingue

Institut de recherche sur l'hydrogène
Université du Québec à Trois-Rivières
Trois-Rivières, Canada

E-mail: denis.marcotte@uqtr.ca, frederic.domingue@uqtr.ca

Abstract— In this paper, we present an accurate sensor used to monitor the concentration of hydrogen in a LaNi_5 solid-state hydrogen storage device. The monitoring technique is based on the variations of the electrical properties of the storage material related to the hydrogen content. The sensor uses the electrical resistance of the sample which is directly linked to the hydrogen concentration. A finite element model is presented to simulate the resistivity variations during hydrogenation.

Keywords—component; Accurate sensor; hydrogen monitoring; metal hydride; solid-state hydrogen storage device

I. INTRODUCTION

The renewable energy resources are becoming more privileged in the world. An interesting solution is hydrogen, an excellent energy carrier. Hydrogen can be stored in various forms such as pressurized gas, cryogenic liquid, solid-state fuel as chemical or metal hydride compounds. Solid state storage happens when hydrogen is combined with a metal or metal alloy that absorbs hydrogen atoms to form a metal hydride. Certain metal hydrides are stable compounds and are promising mediums for fuel cell systems offering clean and reliable hydrogen storage for portable and backup power applications. Their most important characteristic is the security aspect. For the same quantity of energy, solid-state takes less space than other storage methods. However, an important challenge with metal hydride storage devices concerns the hydrogen monitoring techniques. The same devices can't be used to measure the hydrogen concentration as with other types of storage. For instance, the measuring device used for pressurized gas storage is a pressure gauge. These pressure-gauges are not usable with solid-state storage because the pressure remains fairly stable even if the hydrogen concentration varies. Our solution is to monitor the resistance of the lanthanum nickel hydride, to evaluate the concentration of hydrogen.

Several papers were written on the effect of the hydrogenation on the electric properties of metal hydrides. The electric resistivity of LaNi_5 , was characterized by many researchers [1-4]. These studies illustrate that the resistivity of LaNi_5 varies with the hydrogen content. It decreases during absorption and increases during desorption.

Our results show the effect of hydrogenation on LaNi_5 powder. In this work, we present a resistive sensor used to monitor the concentration of hydrogen in a LaNi_5 solid-state storage device. The data acquired by the sensor are directly related to the hydrogen concentration in the storage device. A finite element model is presented to estimate the resistivity variations during hydrogenation. The theoretical approach and experimental results are presented.

II. PROPOSED SENSING PRINCIPLES

The resistance of LaNi_5 changes with its hydrogen concentration [5]. The resistance measurement device is based on two conductive electrodes in contact with LaNi_5 as shown in Fig. 1. The state of charge is estimated by measuring the resistance between the electrodes.

This measurement device is very compact, which is very important since it must not occupy a large space in the metal hydride reservoir. These devices are not very expensive to produce and their manufacturers can produce them in series which helps to reduce cost which is estimated to some dollars per unit.

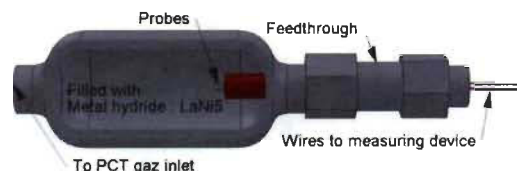


Figure 1 Sample Tank with connection

III. SIMULATED RESULTS

A. Simulation

The simulated model includes the variation of the electrical properties of the LaNi_5 according to the hydrogen concentration. The hydrogen concentration is represented by the evolution of the electric conductivity of the hydride metal. The charged state and the empty state are simulated with a well-defined electrical conductivity. Concerning the charged state, the electrical conductivity is 10,000 S/m and the empty state, the electric conductivity is 2325.28 S/m [5]. These data allow simulating the density of the current in the LaNi_5 (Fig. 2).

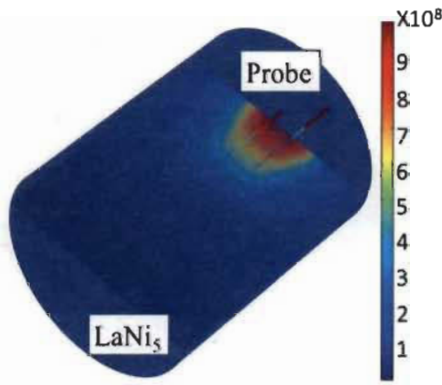


Figure 23 Simulated Current Density (A/m^2).

The simulation illustrates that the resistance is affected near the electrodes only. This gives us a very located measurement of the concentration of hydrogen in the cylinder. We thus assume that the hydrogen concentration is uniform in all the volume.

Subsequently, we simulate the evolution of LaNi_5 resistance which is associated to the electrical conductivity. We performed this simulation for certain values of the resistivity between the empty state and the full state as shown in Fig. 3. These results represent the internal resistance of the lanthanum nickel hydride volume. The curve illustrates that the relation between the resistance of LaNi_5 and the electric conductivity is not linear.

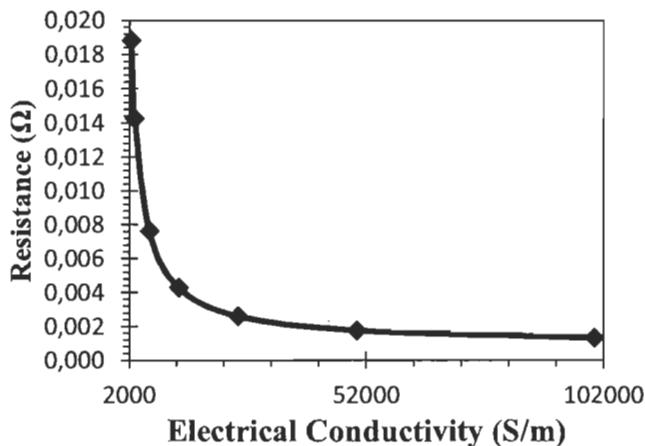


Figure 24 Resistance variation according to the electrical conductivity

B. Simulation with Parasitics Effects

Having noticed the evolution of the resistance, we had to consider certain parasitic values, which corresponds to certain contacts among, like the cables and the electrodes as well as the contact between these and the lanthanum hydride. The material used to make the probe and the wires is the copper. The length of the wires and the probes are respectively 45.62 cm and 31.4 mm and their radius is 0.5 mm. As a result, a parasitic resistance of 0.1905 ohms is added, which is more than the previous results. Fig. 4 shows the resistance between the empty and charged state of the metal hydride including the additional parasitic.

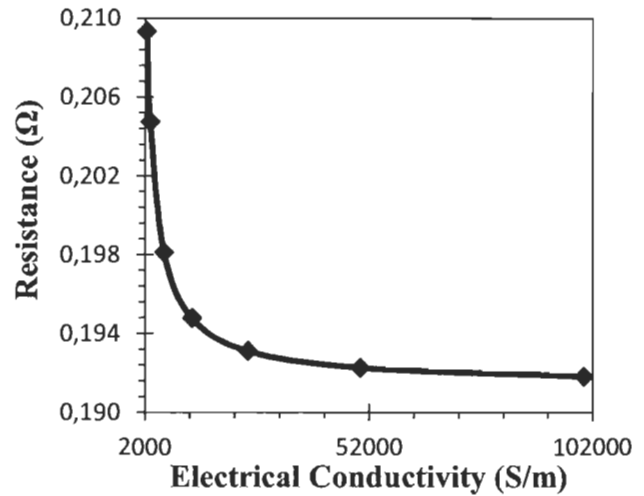


Figure 25 Resistance variation including the parasitic effects

IV. PROPOSED TEST BENCH

The PCT (Pressure, Composition and Temperature) test bench controls the procedure of absorption and desorption of the metal hydride with hydrogen (Fig. 5) [5]. Firstly, the procedure consists on closing all automatic valves. Then, there is an opening manual valve that connects the tested sample to the PCT. Under normal operation of the test bench, the metal hydride is filled with hydrogen from 20 kPa to 500 kPa with pressure steps of 50 kPa.

The PCT operates automatically the following steps:

- a) Open hydrogen valve and tank valve;
- b) Fill the tank to the desired pressure;
- c) Close hydrogen valve;
- d) Open automatic valve of the sample;
- e) Wait for the pressure to stabilize in the system;
- f) The program gathers the pressure and the concentration;
- g) Points a to f are repeated until the maximum pressure is reached.

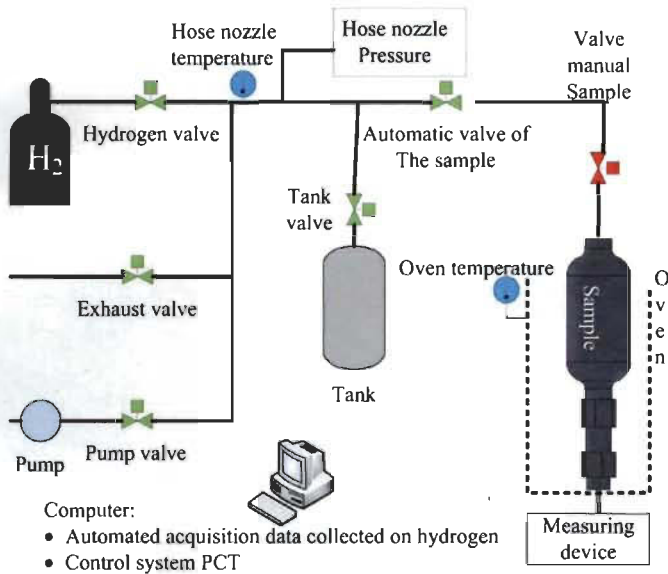


Figure 26 PCT test bench

The sample is a reservoir of 50 cm³ with two outlets which are connected on one side by a hermetic feedthrough and on the other end, connected to the PCT to receive the gas. In addition, the temperature of sample is controlled by a thermal bath. The feedthrough is connected with an automated platform which collects the value of the resistance in the metal hydride as presented in Fig. 6. This platform is controlled with the LabView software from National Instrument. The measurement are performed using a digital multimeter: GDM-8251A [5]. The complete test system is presented in Fig. 7.

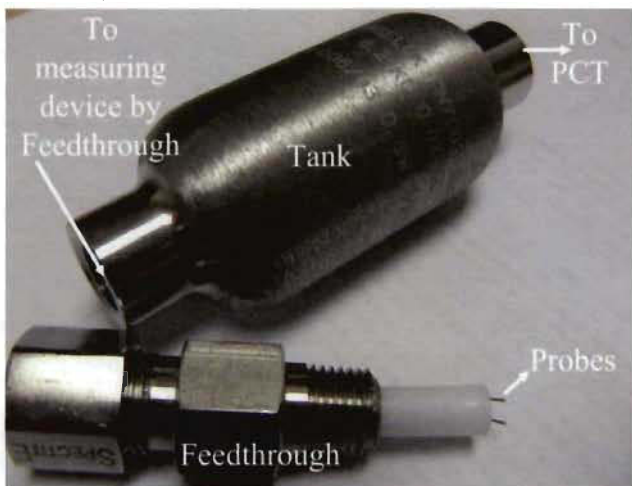


Figure 27 Electrodes for resistivity sensor

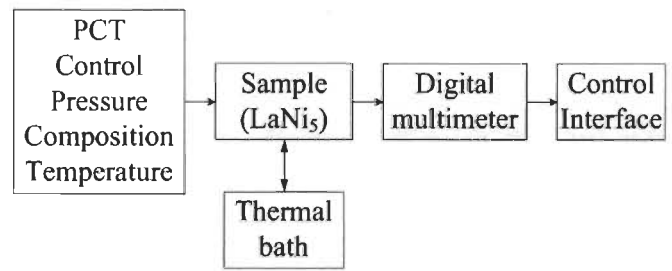


Figure 28 Test bench

V. EXPERIMENTAL RESULTS

In this section we describe the process of experimentation in order to store hydrogen in LaNi₅. The experiment was conducted on 254 grams of LaNi₅. The temperature of the sample was controlled at 25 °C by a thermal bath. Fig. 9 shows the resistance variation during the hydrogen absorption and desorption.

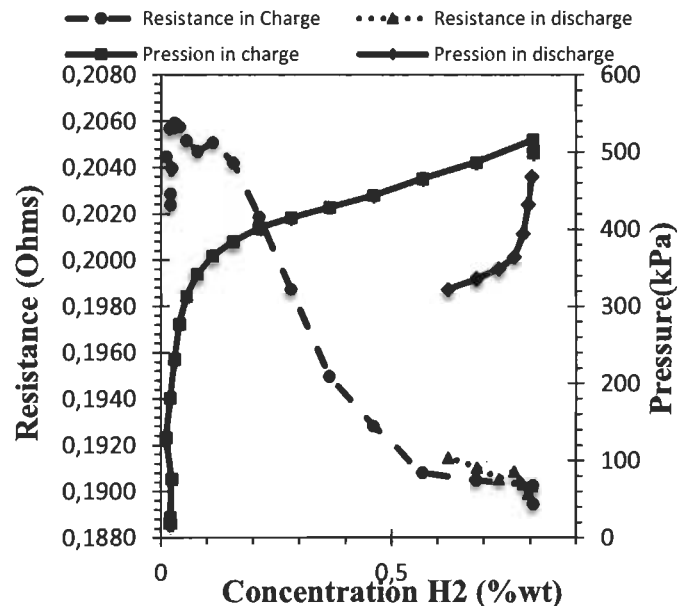


Figure 8 Resistance variation during hydrogen absorption

The evolution of the resistance according to the concentration of hydrogen implies the evolution of the electrical conductivity, presented Fig. 10.

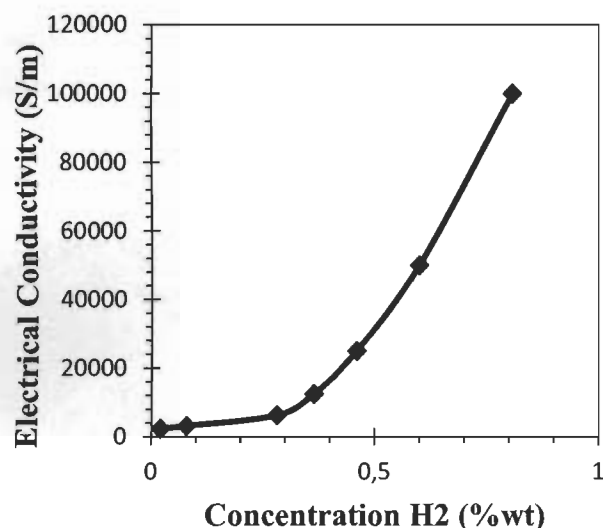


Figure 9 Electrical conductivity versus hydrogen concentration

The relationship between the electric conductivity and the concentration of hydrogen, represented above, allowed us to define a polynomial function of the fourth order (1), which can be used under COMSOL.

$$\sigma_{LaNi5} = -429.2c^4 + 714.3c^3 - 165c^2 + 14.5c + 2.3 \quad (1).$$

Where c (unit: %wt) represents the hydrogen concentration and σ_{LaNi5} (unit: kS/m) is the electrical conductivity.

Table I illustrates the concentration of hydrogen with regard to its resistance. This new theoretical model represents very well what takes place in an experimental way with a very low percentage of error.

TABLE I
COMPARISON BETWEEN THE COMPUTED
AND MEASURED RESULTS

Hydrogen Concentration	Resistance (Ohms)		Relative Error (%)
	Computed	Measured	
0.02	0.2093	0.2029	3.08
0.08	0.2048	0.2047	0.03
0.28	0.1981	0.1988	0.32
0.36	0.1948	0.1950	0.10
0.46	0.1931	0.1908	1.19
0.60	0.1923	0.1901	1.12
0.81	0.1918	0.1895	1.23

This experiment has been repeated several times and Fig. 11 shows the variation of resistivity's for the empty state and filled state according to the time. These results are very consistent over an extended period.

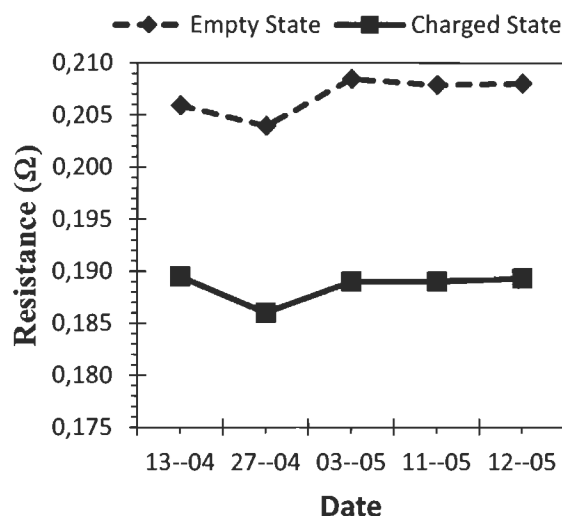


Figure 290 Evolution of the resistance over time

VI. CONCLUSION

In this article, we presented the development of an accurate sensor in a solid-state hydrogen storage device. The approach is currently based on the variation of the electrical properties of the storage material. Furthermore, we elaborated model for the simulations to know the resistance according to concentration of hydrogen of the metal hydride. In our future, we are going to conceive an autonomous platform that indicates the hydrogen concentration in our metal hydride storage device. We are currently designing a dedicate measurement circuit that will indicate the hydrogen concentration in the metal hydride storage device.

ACKNOWLEDGMENT

This research was supported by the NSERC Hydrogen Canada (H2CAN) Strategic Research Network. The authors also gratefully acknowledge PALCAN Energy Corporation for the contribution. The authors are thankful to Dr. Jacques Huot and his team for their support.

References

- [1] F. Ishikawa, H. Tega, I. Yamamoto and M. Yamaguchi, "Relationships between the electrical resistivity and the metal hydride phases," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 231, pp. 182-187, Dec 1995.
- [2] G. Adachi, K. Niki and J. Shiokawa, "The effect of hydrogen absorption on the electrical resistivities of LaNi₅ and MmNi_{4.5}Mn_{0.5} films (Mm [triple bond; length as m-dash] misch metal)," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 88, pp. 213-216, 1982.
- [3] G. Adachi, H. Sakaguchi, K. Niki, N. Nagai and J. Shiokawa, "Preparation of LaNi₅ films and their electrical properties under a hydrogen atmosphere," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 108, pp. 107-114, 1985.
- [4] K.G. Zhu, J.Z. Shi and L.D. Zhang, "Effect of temperature on electrical resistivity of a hydrogenated LaNi₅ thin film," *Acta Physica Sinica-Overseas Edition*, vol. 7, pp.504-509, 1998.
- [5] D. Marcotte and F. Domingue, "Embedded Sensor for Solid-State Hydrogen Storage Devices", Presented at the SensorDevices 2011, The Second International Conference on Sensor Device Technologies and Applications, Nice Saint-Laurent du Var, 2011.